

Über die Dehydratisierung von Polyolen

in nah- und überkritischem Wasser



TECHNISCHE
UNIVERSITÄT
DARMSTADT

Vom Fachbereich Chemie
der Technischen Universität Darmstadt

zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doktor-Ingenieurs (Dr.-Ing.)

genehmigte

Dissertation

vorgelegt von

Dipl.-Ing. Andrea Soler

aus Erlenbach am Main

Referent:

Prof. Dr.-Ing. H. Vogel

Korreferent:

Prof. Dr. rer. nat. habil. P. Claus

Tag der Einreichung:

08. Dezember 2011

Tag der mündlichen Prüfung:

30. Januar 2012

Darmstadt 2012

D17

Für Nicolas

Bildung ist die Fähigkeit, Wesentliches vom
Unwesentlichen zu unterscheiden und jenes ernst zu
nehmen.

Paul Anton de Lagarde

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen bedanken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben:

Herrn Professor Dr.-Ing. H. Vogel für das Ermöglichen dieser interessanten Arbeit und seine kompetente und freundliche Betreuung.

Herrn Dr.-Ing. Alfons Drochener für die Hilfe bei der kinetischen Modellierung.

Frau Dipl.-Ing. Nadine Dürr, Herr Dipl. Ing. Heiner Busch und M. Sc. Björn Kommoß für die gute Zusammenarbeit, die stete Diskussionsbereitschaft und die gute Büroatmosphäre.

Allen Vertiefungspraktikanten, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben. Namentlich möchte ich an dieser Stelle Dipl.-Ing. Stephanie Gans, B. Sc. Krasimir Kantchev und Jan Henning Curtze nennen.

bei allen die diese Arbeit zur Korrektur gelesen haben. Namentlich möchte ich an dieser Stelle Frau Dipl.-Ing. Miriam Liebeck, Frau Dipl.-Ing. Vibeke Petersen und Herrn Dipl. Heiner Busch erwähnen.

Frau Dr. Ch. Brockmann (Institut WAR, TU Darmstadt) für die Aufnahme der ICP-OE Spektren.

bei allen Mitarbeitern des Arbeitskreis CT I für die gute Atmosphäre und ihre stete Diskussions- und Hilfsbereitschaft.

Der Wacker Chemie AG für die finanzielle Unterstützung.

bei den Mitarbeitern der Werkstätten des Instituts für die zügige und zuverlässige Bearbeitung meiner Aufträge danken.

Schließlich danke ich von ganzem Herzen meinen Eltern und meinem Bruder, die mir zur Seite stehen und dies alles erst ermöglicht haben.

Mein ganz besonderer Dank gilt meinem Mann Nicolas für seine Liebe und seine tatkräftige und wertvolle Unterstützung.

Diese Arbeit wurde am Ernst-Berl-Institut für Makromolekulare und Technische Chemie der Technischen Universität Darmstadt unter Leitung von Herrn Prof. Dr.-Ing. H. Vogel in der Zeit vom April 2008 bis März 2011 durchgeführt.

Teile dieser Arbeit wurden bereits veröffentlicht bzw. auf Tagungen vorgestellt:

H. Vogel, A. Soler,

Verfahren zur Herstellung von 2-Butanon in heißem Hochdruckwasser mit Elektrolytzusatz, Wacker AG, Patentanmeldung in Vorbereitung, **2010**.

A. Soler, H. Vogel, Dehydratisierung von 1,2,4-Butantriol zu 3-Hydroxytetrahydrofuran bzw. 2-Hydroxytetrahydrofuran in nah- und überkritischem Wasser, *Chemie Ingenieur Technik*, **2010**, 9, 1563.

A. Soler, H. Vogel, Hydrothermale Konversion am Beispiel der Zuckerchemie, *Fachgespräch zum Thema: Hydrothermale Verfahren zur Nutzung von nachwachsenden Rohstoffen*, 2. -3. September **2009**, Karlsruhe.

A. Soler, H. Vogel, Dehydration of 2,3-butanediol to methyl ethyl ketone in sub- and supercritical water, *12th European Meeting on Supercritical Fluids*, 9. -12. Mai **2010**, Graz.

A. Soler, H. Vogel, Dehydratisierung von 1,2,4-Butantriol zu 3-Hydroxytetrahydrofuran bzw. 2-Hydroxytetrahydrofuran in nah- und überkritischem Wasser, *28. DECHEMA-Jahrestagung der Biotechnologen und ProcessNet-Jahrestagung*, 21. - 23. September **2010**, Aachen.

A. Soler, K. Krantchev, H. Vogel, Dehydration of 2-methyl-1,3-propanediol to isobutyraldehyde in sub- and supercritical water, *Green Solvents Conference*, 10 - 13 Oktober **2010**, Berchtesgaden.

1.	EINLEITUNG	2
2.	LITERATURÜBERSICHT	6
2.1.	Überkritische Fluide	6
2.1.1.	Physikalisch-chemischen Eigenschaften von nah- und überkritischem Wasser	8
2.1.2.	Wasserstoffbrückenbindungen	12
2.1.3.	Effekte der Dichteinhomogenitäten.....	13
2.1.4.	Elektrolyte	15
2.1.5.	Salzlöslichkeit.....	18
2.1.6.	Elektrolyte und Säuren in nah- und überkritischem Wasser	24
2.1.7.	Korrosion in nah- und überkritischem Wasser	31
2.1.7.1.	Metallische Werkstoffe	32
2.1.7.2.	Einflussgrößen	35
2.2.	Reaktionskinetik	42
2.2.1.	Reaktorsysteme	42
2.2.2.	Experimentelle Bestimmung der Verweilzeitverteilung	43
2.2.3.	Bestimmung des Verweilzeitverhaltens unter nah- und überkritischen Bedingungen	52
2.2.4.	Umsatz, Selektivität und Ausbeute.....	53
2.2.5.	Kohlenstoffwiederfindung.....	54
2.2.6.	Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit.....	54
2.2.7.	Druckabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit.....	55
2.3.	Dehydratisierung von Polyolen in nah- und überkritischem Wasser	57
2.3.1.	2,3-Butandiol zu 2-Butanon und Isobutyraldehyd	59
2.3.2.	2-Methyl-1,3-Propandiol zu <i>n</i> -Butyraldehyd und Isobutyraldehyd.....	61
2.3.3.	1,2,4-Butantriol zu 2-Hydroxy- und 3-Hydroxytetrahydrofuran.....	63
3.	EXPERIMENTELLES	65
3.1.	Übersicht der konstruierten und verwendeten Hochdruckanlagen	65
3.1.1.	Kontinuierliche Hochdruckanlage/ Miniplant.....	65
3.1.2.	Kontinuierliche Strömungsrohr-Hochdruckanlage / Korrosionsanlage.....	66

3.1.3.	Verweilzeitverteilung	68
3.1.4.	Batchreaktor	70
3.2.	Durchführung der Dehydratisierungsversuche	71
3.2.1.	Ansetzen der Reaktionslösung	71
3.2.2.	Versuchsdurchführung und verwendete Hochdruckanlage	71
3.3.	Analytik der Proben	72
3.3.1.	Analytiksysteme.....	72
3.3.2.	Analytik der flüssigen Phase	72
3.3.3.	Analyse der Gasphase	73
3.3.4.	Analyse des Feststoffs	74
4.	ERGEBNISSE UND DISKUSSION	76
4.1.	Dehydratisierung von 2,3-Butandiol in nah- und überkritischem Wasser	76
4.1.1.	Allgemeines und Voruntersuchungen.....	76
4.1.2.	Temperatur- und Druckeinfluss.....	78
4.1.3.	Einfluss der Eduktkonzentration und Umsetzung der unterschiedlichen Stereoisomere	82
4.1.4.	Einfluss verschiedener Zusätze.....	88
4.1.4.1.	Säureeinfluss.....	89
4.1.4.2.	Einfluss verschiedener Elektrolytzusätze.....	95
4.1.4.2.1.	Einfluss verschiedener Kationen.....	96
4.1.4.2.2.	Einfluss verschiedener Anionen	108
4.1.5.	Heterogene Katalyse	113
4.2.	Dehydratisierung von 2-Methyl-1,3-Propandiol	116
4.2.1.	Allgemeines und Voruntersuchung	116
4.2.2.	Temperatur- und Druckeinfluss.....	118
4.2.3.	Einfluss von Edukt- und Zinksulfatkonzentration	122
4.2.4.	Einfluss verschiedener Zusätze.....	126
4.3.	Dehydratisierung von 1,2,4-Butantriol	133
4.3.1.	Allgemeines und Voruntersuchungen.....	133
4.3.2.	Temperatur- und Druckeinfluss.....	136
4.3.3.	Einfluss verschiedener Zusätze.....	140

4.4.	Elektrolyteinfluss auf die Dehydratisierung in nah- und überkritischem Wasser	147
4.5.	Korrosionseinfluss	157
5.	MODELLIERUNG/SIMULATION	160
5.1.	Experimentelle Bestimmung des Verweilzeitverhaltens	160
5.2.	Bestimmung der kinetischen Parameter und Parameterschätzung	165
5.2.1.	Globalkinetik	165
5.2.2.	Parameterschätzung / Simulation	171
6.	ZUSAMMENFASSUNG	180
7.	AUSBLICK	187
8.	LITERATURVERZEICHNIS	190
9.	ANHANG	1
9.1.	Abkürzungs- und Symbolverzeichnis	1
9.2.	Chemikalien	4
9.3.	Synthese von 2-Hydroxytetrahydrofuran	6
9.4.	Ergebnisse	7

1. Einleitung

Die wachsende Erdbevölkerung, zunehmender Kohlenstoffdioxidgehalt in der Atmosphäre und eine weltweite Konkurrenz um die begrenzten Kohlenstoffquellen führen dazu, dass fossile Rohstoffen effizienter genutzt und alternative Synthesestrategien für kohlenstoffbasierte Produkte erschlossen werden müssen.

Zudem ist die Politik in den letzten Jahren bemüht den globalen CO₂-Gehalt zu reduzieren, wie die Ergebnisse der UN-Klimakonferenz 2010 in Cancun zeigen. Es soll zum Beispiel bis 2020 die CO₂-Emissionen in den Mitgliedsstaaten des Kyotoprotokolls um 25 - 40 % unter den Stand von 1990 vermindert werden [Focus, 2010]. Die politische Einflussnahme und die zunehmende Konkurrenz im internationalen Wettbewerb erhöhen das Interesse für die Suche nach alternativen Kohlenstoffquellen. Anstelle von fossilen Rohstoffen klingt der Einsatz von nachwachsenden Rohstoffen und Kohlenstoffdioxid vielversprechend, zumal deren Nutzung keine weitere CO₂-Emission verursacht.

Zudem bilden Oleochemikalien aus nachwachsenden Rohstoffen die Basis für viele Detergentien [Kneißel, 2011]. Zum Beispiel wird Biodiesel durch Umesterung von Rapsöl mit Methanol gewonnen, als Koppelprodukt entsteht Glycerol. Aufgrund der erhöhten Produktion von Biodiesel entsteht vermehrt Glycerol, das aufgrund seiner chemischen Struktur als Ausgangsstoff zur Herstellung verschiedener Feinchemikalien verwendet werden kann. In den letzten Jahren wurde in der Forschung die Glycerolumsetzung zu Glycerolcarbonat und -acetate als Lösungsmittel, Glycerol-*tert*-butylether als Kraftstoff, Polyglycerole als Polymerbausteine, 3-Hydroxypropionsäure als Oxidationsprodukt und Acrolein als technisch wichtiges Zwischenprodukt vermehrt untersucht [Behr, 2008; Corma, 2007; Lehr, 2008; Pagliaro, 2007; Whittall, 2007; Zhou, 2008].

Ein weiteres Beispiel zur stofflichen Nutzung nachwachsender Rohstoffe ist die fermentative Ethanolgewinnung. In Brasilien und USA wurden im Jahr 2010 82 Mio. t. produziert [Lichts, 2010]. Der Ethanolgehalt in der wässrigen Lösung beträgt 10 % (g g⁻¹). Das hergestellte Ethanol wird überwiegend als Kraftstoffadditiv verwendet, ein geringer Teil wird in der Gasphase katalytisch zu Ethen umgesetzt. Die Herstellung von Ethen in der Gasphase ist jedoch mit einem hohen Energie- und Investitionsaufwand verbunden, da vorher nicht umgesetzte Edukte, Mikroorganismen und das Lösungsmittel Wasser entfernt werden müssen. Eine mögliche Alternative wäre die direkte Umsetzung der fermentativ hergestellten wässrigen Ethanollösung in nah- und überkritischem Wasser, die zurzeit untersucht wird [Busch, 2010].

Reaktionen unter hydrothermalen Bedingungen sind schon seit längerem Gegenstand der Forschung. Dies begründet sich unter anderem durch die ökologische Unbedenklichkeit, da Wasser nicht toxisch, nicht brennbar und nicht entflammbar ist. Wasser unterliegt zudem nicht der Gefahrstoffordnung und stellt eine gute Alternative zu den herkömmlichen Lösungsmitteln dar. Die physikalisch-chemischen Eigenschaften wie zum Beispiel die Dichte, die Autoprotolyse oder die Polarität (Dielektrizitätskonstante) können durch Variation von Druck und Temperatur verändert werden. Unter hydrothermalen Bedingungen ist die Dielektrizitätskonstante von Wasser hoch genug, so dass Elektrolyte gelöst werden können, die Ionendissoziation begünstigt wird und die Mischbarkeit mit unpolaren Substanzen möglich ist [Weingärtner, 1996].

Allgemein laufen Dehydratisierungen aufgrund der erhöhten Eigendissoziation von Wasser unter hydrothermalen Bedingungen im Vergleich zu Standardbedingungen (1 atm, 25 °C) bevorzugt ab. Basierend auf vorangegangenen Arbeiten konnten verschiedene Mono- und Polyole erfolgreich zu den entsprechenden Aldehyden, Ketonen bzw. cyclischen Ethern in verdünnter wässriger Lösung unter nah- und überkritischen Bedingungen ($T_K=374\text{ °C}$, $p_K=22,1\text{ MPa}$) umgesetzt werden. Die Dehydratisierung von Polyolen aus nachwachsenden Rohstoffen zu technisch wichtigen Zwischenprodukt in nah- und überkritischem Wasser ist eine gute Alternativen zur stofflichen Verwertung von Kohlenstoffquellen aus fossilen Rohstoffen und setzt die Überfunktionalität der Hydroxylgruppen herab.

Denkbar wäre zum Beispiel die die Dehydratisierung von fermentativ hergestelltem 2,3-Butandiol zu 2-Butanon, das in einem weiteren Schritt katalytisch zur Plattformchemikalie Essigsäure gespalten wird (Abbildung 1-1).

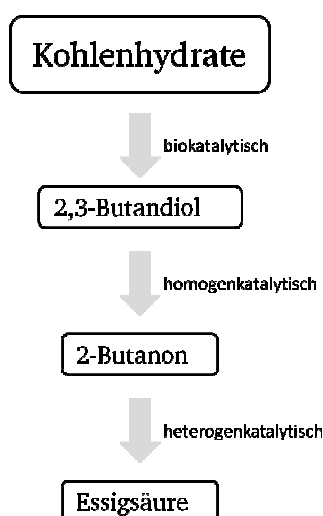


Abbildung 1-1: Synthesevorschlag zur Essigsäureherstellung aus nachwachsenden Rohstoffen.

Überwiegend wird Essigsäure zur Polymerherstellung von Vinyl- und Celluloseacetat verwendet. Weiteren Einsatz findet Essigsäure als Lösemittel in der Kosmetik- und Parfumindustrie [Ullmann, 2007]. Die Dehydratisierung von 2,3-Butandiol wurde bereits heterogen und homogen katalysiert untersucht. Bei der heterogenen Katalyse wurden Alumosilicaten [Bourns, 1946-1947] und Nafion-H [Bucsi, 1994] verwendet. Bei der homogen katalysierten Dehydratisierung wurde Schwefelsäure [Neish, 1945, a] oder Phosphorsäure [Alexander, 1951] eingesetzt. Da die Säurekonzentration bislang sehr hoch ist, soll hier eine Synthesemethode vorgestellt werden, welche mit katalytischen Mengen an Elektrolyten in heißem Hochdruckwasser gute Ergebnisse erzielt hat.

Durch Zugabe geringer Mengen an Elektrolyten, wie zum Beispiel Zink-, Nickel- und Kupfersulfat können Umsätze und Selektivitäten bei Dehydratisierungsreaktionen in hydrothermale Wasser deutlich erhöht werden [Ott, 2005]. Die Ursache für den positiven Einfluss dieser Elektrolyte konnte bisher jedoch nicht geklärt werden. Um mehr Information über die positive Funktion des Elektrolyten sowie den sterischen Einfluss der Methylgruppen zu erhalten wurde als Modellsubstanz 2-Methyl-1,3-Propandiol gewählt. Die Ergebnisse zur Dehydratisierung von 2-Methyl-1,3-Propandiol zu Isobutyraldehyd und *n*-Butyraldehyd in nah- und überkritischem Wasser werden in dieser Arbeit präsentiert (siehe Kapitel 4 und 5).

Wie bereits erwähnt führt die Dehydratisierung von Diolen mit benachbarten Hydroxylgruppen, wie z. B. von 1,2-Butandiol, zu dem entsprechenden Aldehyd beziehungsweise Keton. Hingegen entsteht bei der Umsetzung von Polyolen mit Hydroxylgruppen in 1,4-Stellung, wie zum Beispiel beim 1,4- Butandiol, das entsprechende Tetrahydrofuran-derivat [Vogel, 2007].

Die Fragestellung ist, was passiert, wenn gleichzeitig OH-Gruppen in 1,2- als auch 1,4-Stellung vorliegen? Dies soll am Beispiel der Dehydratisierung von 1,2,4-Butantriol zu 2-Hydroxy- und 3-Hydroxytetrahydrofuran gezeigt werden. Das Triol ist durch katalytische Hydrierung von Apfelsäureestern an einem kupferhaltigen Katalysator zugänglich [Vogel, 2007]. Es wird zur Herstellung von Wirkstoffen und Nitraten für besondere Explosivstoffe eingesetzt [Müller, 1991]. 3-Hydroxytetrahydrofuran ist ein wichtiges Zwischenprodukt bei der Herstellung von Pharmaprodukten und Agrochemikalien [Müller, 1991].

Im Rahmen dieser Arbeit wurde vor allem der Einfluss der Prozessparameter Temperatur, Druck und Verweilzeit untersucht. Es soll der Einfluss verschiedener Übergangsmetallsalze, wie zum Beispiel Aluminium- und Cersulfat, bestimmt werden. Um weitere Information über die selektivitäts- und umsatzsteigernde Wirkung der Elektrolyte zu erhalten, wurden verschiedene Zinksalze, wie Zinkacetat, -nitrat, und -sulfat, eingesetzt. Am Beispiel zur Dehydratisierung von 2,3-Butandiol soll ein Simulationsmodell zur Bestimmung der

kinetischen Parameter vorgestellt werden, welches die Konzentration der H^+ -Ionen unter Reaktionsbedingungen berücksichtigt.

2. Literaturübersicht

2.1. Überkritische Fluide

Ein reiner Stoff befindet sich im überkritischen Zustand, wenn der Druck p_c und die Temperatur T_c oberhalb des kritischen Punkts für die jeweilige Substanz liegen. Der kritische Punkt und die Eigenschaften eines überkritischen Fluids sollen anhand eines Phasendiagramms (Abbildung 2-1) verdeutlicht werden.

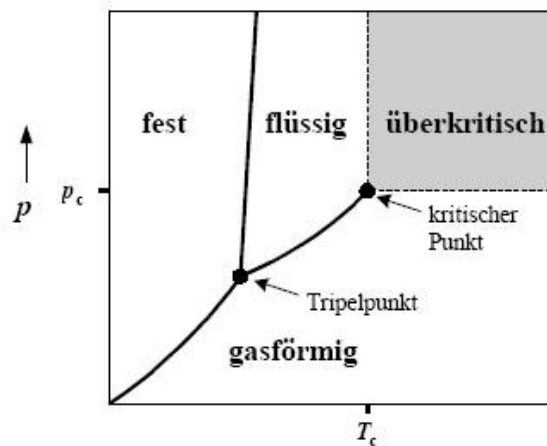


Abbildung 2-1: Schematisches Phasendiagramm eines Reinstoffs [Zheng, 1996].

Die einzelnen Phasen werden durch die Schmelz-, Siede- und Sublimationskurve voneinander getrennt. Am Tripelpunkt befinden sich alle drei Phasen im Gleichgewicht. Der kritische Punkt wird durch eine kritische Temperatur T_c und einen kritischen Druck p_c festgelegt. Oberhalb des kritischen Punktes beginnt das überkritische Gebiet und es existieren keine Phasengrenzen mehr.

Überkritische Fluide sind aufgrund ihrer einzigartigen Eigenschaften ein attraktives Medium für chemische Reaktionen. Sie weisen zum einen gasähnliche Eigenschaften, wie geringe Viskosität von 10^{-4} - 10^{-5} Pa s und Selbstdiffusionskoeffizienten von 10^{-3} cm² s⁻¹ auf, und zum anderen besitzen sie auch flüssigkeitsähnliche Eigenschaften wie zum Beispiel Dichten von maximal 0,5 g cm⁻³, die auch eine Reaktionsführung in kleinen Reaktorvolumina erlaubt (siehe Tabelle 2-1, [Savage, 1995]).

Tabelle 2-1

Tabelle 2-1: Typische Wertebereiche für ρ , η , und D in verschiedenen Aggregatzuständen [Perrut, 1992, Schneider, 1994].

	Flüssigkeit	SCF	Gas
Dichte / g cm^{-3}	1	0,1 - 0,5	10^{-3}
Viskosität / Pa s	10^{-3}	$10^{-4} - 10^{-5}$	10^{-5}
Diffusionskoeffizient / $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$	10^{-5}	10^{-3}	10^{-1}

Besonders vorteilhaft für die Umsetzung von Reaktionen in überkritischen Fluiden sind die temperatur- und druckabhängigen molekularen Transporteigenschaften, deren Variation leicht durchführbar ist. Aufgrund dieser Eigenschaften ist es möglich ohne Lösungsmittelwechsel eine gewünschte Reaktion in einem komplexen Reaktionsnetzwerk nur durch Temperatur- und Druckänderungen sowie durch geringe Mengen an Elektrolyten über einen weiten Bereich zu optimieren [Vogel, 2007].

Ein weiterer Aspekt überkritischer Fluide ist ihr einstellbares Lösungsvermögen. Stoffe, die unter Normalbedingungen schlecht löslich sind, lösen sich im Überkritischen besser.

In der folgenden Tabelle sind die kritischen Daten einiger ausgewählter Reinstoffe zusammengefasst [Savage, 1995].

Tabelle 2-2: Übersicht kritischer Daten einiger ausgewählter Reinstoffe [Savage, 1995].

Substanz	$\vartheta_c / ^\circ\text{C}$	p_c / MPa
Kohlenstoffdioxid	31	7
Aceton	235	5
Methanol	239	8
Toluol	319	4
Wasser	374	22
Glycerin	453	67
Essigsäure	321	58

Überkritisches Kohlenstoffdioxid und Wasser sind die am häufigsten verwendeten überkritischen Medium, da sie ungiftig, umweltverträglich, gut verfügbar, nicht brennbar, nicht entflammbar und billig sind [Bröll, 1999]. Ein weiterer großer Vorteil von Kohlenstoffdioxid ist, dass seine kritische Temperatur nahe bei der Raumtemperatur liegt [Savage, 1995]. Um Reaktionen in überkritischem Wasser durchführen zu können, sind hohe

Temperaturen und Drücke nötig, die die Investitionskosten erhöhen. Zudem müssen aufgrund der Korrosionsproblematik spezielle meist teure Werkstoffe verwendet werden [Bröll-1999].

2.1.1. Physikalisch-chemischen Eigenschaften von nah- und überkritischem Wasser

Nah- ($200\text{ °C} < \vartheta < 3700\text{ °C}$) und überkritisches Wasser ($\vartheta > 374\text{ °C}$, $p > 22,05\text{ MPa}$) wird in technischen und chemischen Anwendungen als Lösungsmittel, Reaktant oder Katalysator für viele Reaktionen wie Oxidationen, Pyrolysen oder Hydrolysen von organischen Stoffen eingesetzt. Durch geeignete Wahl von Druck und Temperatur kann sich überkritisches Wasser vollständig mit unpolaren Substanzen mischen. Die Viskosität ist selbst bei flüssigkeitsähnlichen Dichten niedrig, so dass Massentransport und diffusionskontrollierte Reaktionen beschleunigt werden [Weingärtner, 2005]. In den folgenden Kapiteln sollen die wichtigsten physikalisch-chemischen Eigenschaften von Wasser näher erläutert werden.

In Abbildung 2-2 wird der Verlauf der **Dichte** von Wasser in Abhängigkeit von Druck und Temperatur dargestellt [Haar, 1994].

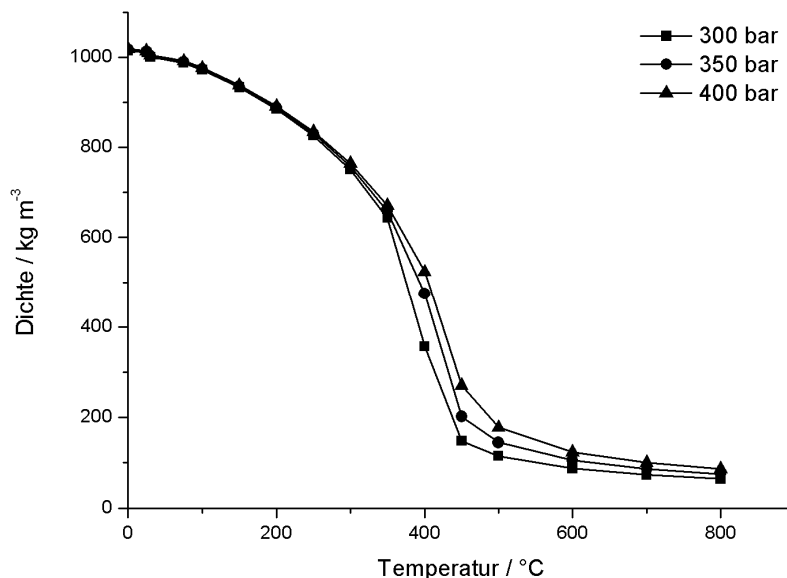


Abbildung 2-2: Darstellung der Dichte von Wasser in Abhängigkeit von Temperatur und Druck [Haar, 1994].

Die Dichte nimmt mit Erhöhung der Temperatur ab und mit steigendem Druck zu. Durch Variation von Druck und Temperatur kann folglich die Dichte eingestellt werden. Bei einer Temperatur von 298 K und einer Dichte von $0,997\text{ g cm}^{-3}$ steht flüssiges Wasser mit Wasserdampf der Dichte $2 \cdot 10^{-5}\text{ g cm}^{-3}$ im Gleichgewicht. Am kritischen Punkt sind beide

Phasen identisch und es existiert keine Phasengrenze mehr. Überkritisches Wasser wird vor allem im Bereich zwischen der kritischen Dichte und flüssigkeitsähnlichen Dichte bis zu 1 g cm^{-3} eingesetzt [Weingärtner, 2005].

Das Dissoziationsgleichgewicht kann entweder durch die Gleichgewichtskonstante K (Formel 2-1) oder durch das Ionenprodukt K_W (Formel 2-2) beschrieben werden (Abbildung 2-3).



Abbildung 2-3: Dissoziation von Wasser.

Formel 2-1

$$K = \frac{a(\text{H}_3\text{O}^+) \cdot a(\text{OH}^-)}{a(\text{H}_2\text{O})^2}$$

Formel 2-2

$$K_W = a(\text{H}_3\text{O}^+) \cdot a(\text{OH}^-)$$

Der **pK_W-Wert** wird aus dem Ionenprodukt K_W mit folgender Formel berechnet:

Formel 2-3

$$pK_W = -\lg(K_W)$$

Bei Normalbedingungen beträgt das Ionenprodukt K_W $1 \times 10^{-14} \text{ mol}^2 \text{ L}^{-2}$ und die Protonenkonzentration $1 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$. K_W nimmt mit steigender Temperatur und Druck zu. Bei einem Druck von 25 MPa und einer Temperatur von 300 °C erreicht das Ionenprodukt ein Maximum. Die H_3O^+ - und OH^- -Konzentration ist bei dieser Temperatur um drei Größenordnungen höher als bei Normalbedingungen. Aufgrund der erhöhten Konzentration H_3O^+ - und OH^- -Ionen eignet sich nah- und überkritisches Wasser für säure- und basenkatalysierte Reaktionen. Höhere Temperaturen bei konstantem Druck reduzieren die Wasserstoffbrückenbindungen und führen zu einem unpolaren Charakter von Wasser. Folglich nimmt die Selbstdissoziation von Wasser bei einer bestimmten Temperatur drastisch ab [Kritzer, 2004]. So ist bei 1273 K und flüssigkeitsähnlicher Dichte der K_W -Wert mindestens sechsmal größer als bei 298 K [Weingärtner, 2005].

Abbildung 2-4 zeigt den pK_W -Wert des Wassers bei verschiedenen Temperaturen und Drücken [Marshall und Frank, 1981].

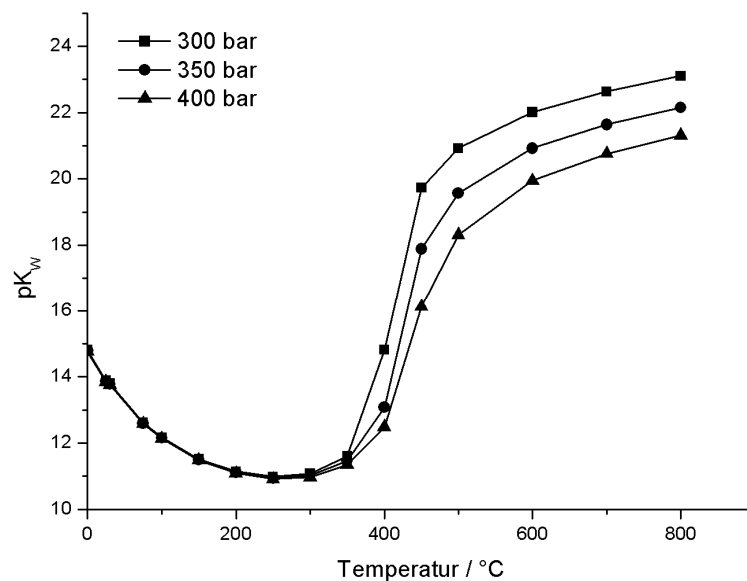


Abbildung 2-4: Darstellung des pK_W -Wertes von Wasser in Abhängigkeit von Druck und Temperatur [Marshall, 1981].

Der pK_W -Wert sinkt bis zum kritischen Punkt und steigt oberhalb der kritischen Temperatur stark an. Druckerhöhungen verschieben den Abfall des pK_W -Werts zu höheren Temperaturen.

Die Transporteigenschaften eines Mediums werden im Wesentlichen durch die **Viskosität** beschrieben. Bei Normalbedingungen unterscheiden sich die Viskosität von Gas und Flüssigkeiten um ca. zwei Größenordnungen. In Abbildung 2-5 ist die dynamische Viskosität von Wasser in Abhängigkeit von Druck und Temperatur dargestellt [VDI-Wärmeatlas, 1984].

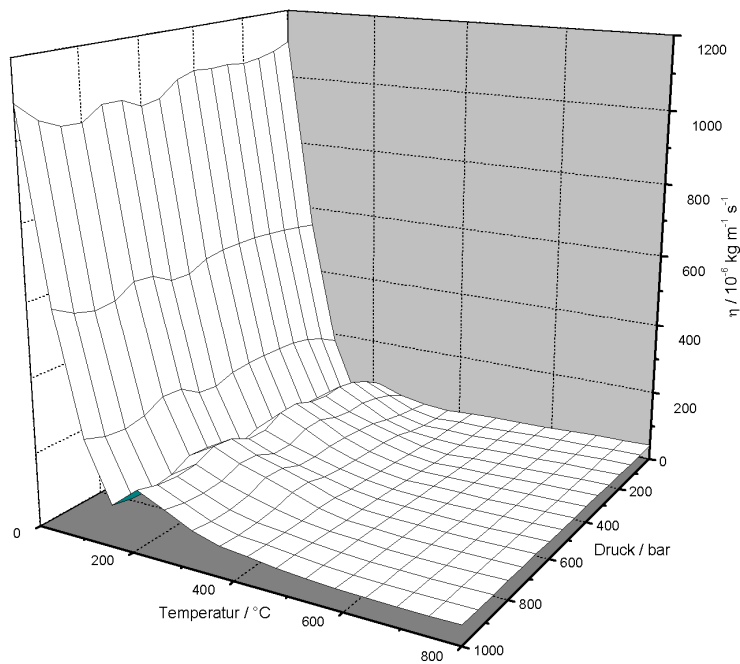


Abbildung 2-5: Darstellung der dynamischen Viskosität η des Wassers in Abhängigkeit von Temperatur und Druck [VDI-Wärmeatlas, 1984].

Hohe Viskositätswerte werden bei niedrigen Temperaturen erreicht. Mit steigender Temperatur jedoch nimmt diese rasch ab.

Für Temperaturen oberhalb der kritischen Temperatur nimmt die Viskosität gasähnliche Werte an. Diese hohe Fluidität ist für die Durchführung chemischer Prozesse attraktiv, da Massentransport und diffusionskontrollierte Reaktionen hier besonders beschleunigt werden [Weingärtner, 2005].

Die **Dielektrizitätskonstante** bestimmt das Lösungsmittelverhalten und die Ionendissoziation der Salze. Wie in Abbildung 2-6 zu entnehmen, nimmt diese mit steigender Temperatur ab und mit steigender Dichte zu. In einem ausgedehnten überkritischen Bereich nimmt die Dielektrizitätskonstante bei hohen Dichten Werte zwischen 10 und 25 ein, die bei Normalbedingungen für dipolare Flüssigkeiten typisch sind. Acetonitril und Aceton besitzen bei Normalbedingungen diese Dielektrizitätskonstante [Weingärtner, 1996].

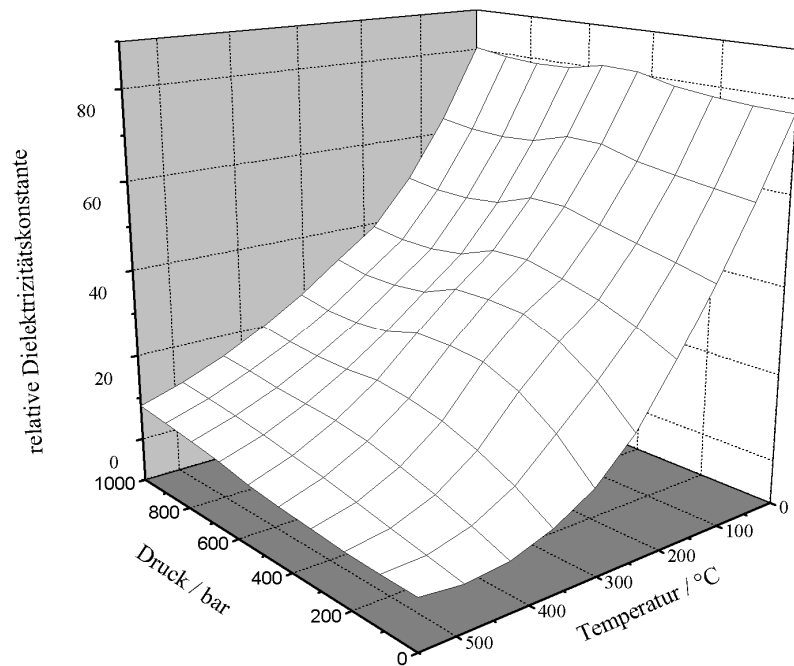


Abbildung 2-6: Darstellung der relativen Dielektrizitätskonstante in Abhängigkeit von Druck und Temperatur, [Lamb, 1981].

Diese Werte sind ausreichend, um Elektrolyte zu lösen und die Ionendissoziation zu begünstigen, ermöglichen jedoch auch eine Mischbarkeit mit unpolaren Substanzen. Bei niedrigen Dichten nimmt damit die Fähigkeit Elektrolyte zu lösen und zu dissoziieren stark ab [Weingärtner, 1996].

2.1.2. Wasserstoffbrückenbindungen

Die ausgeprägte Struktur von Wasserstoffbrückenbindungen ist für die einzigartigen Eigenschaften des Wassers unter Normalbedingungen ausschlaggebend [Weingärtner, 2005]. Der Einfluss von Temperatur und Dichte auf die Wasserstoffbrückenbindungen ist in den letzten Jahren in den Fokus der Forschung gerückt. Änderung des Wassercharakters in der Nähe und oberhalb des kritischen Punktes können auf strukturelle Veränderungen des Wasserstoffbrückennetzes zurückgeführt werden. Bei geringer Dichte wird Wasser zunehmend zum Gas mit isolierten Molekülen. Im Durchschnitt nimmt die Stärke der Wasserstoffbindung unter nah- und überkritischen Bedingungen um ungefähr die Hälfte im Vergleich zu Wasser unter Normalbedingungen ab. Auf der anderen Seite neigt Wasser unter hohen Temperaturen und Drücken vermehrt zur Clusterbildung. Experimentelle Untersuchungen und Simulationen haben gezeigt, dass die durchschnittliche Anzahl an

Wasserstoffbrückenbindungen pro Molekül und deren Lebensdauer mit steigender Temperatur und abnehmender Dichte sinkt [Swiatla-Wojcik, 2008]. Ergebnisse aus der NMR-Spektroskopie [Matubayasi, 1997; Sebastiani, 2002], Röntgenbeugung [Yamaguchi, 1998] und Neutronenstreuung [Bellisent-Funel, 2001; Beta, 2003] konnten die Existenz von Wasserstoffbrückenbindungen in überkritischem Wasser bestätigen. Bedingt durch ihre thermodynamische Stabilität sind gebundene und ungebundene Wassermolekülen bei niedriger Dichte vorhanden. Molekularsimulationen haben gezeigt, dass bei Temperaturen von 500 °C oder höher durchschnittlich fünf oder weniger Wassermoleküle über Wasserstoffbrückenbindungen zu Clustern verknüpft sind. Zudem existieren wenige größere Cluster, bestehend aus mehr als zwanzig Molekülen. Diese „lokalen Dichteänderungen“ oder Dichteheterogenitäten sind in der Nähe des kritischen Punktes von Wasser besonders stark ausgeprägt. Der Rückgang der Wasserstoffbrückenbindungen, die Clusterbildung und die kürzere Lebensdauer der Wasserstoffbrückenbindungen führen zu einer erhöhten Mobilität einzelner Wassermoleküle. Dies hat zur Folge, dass die Barriere zwischen Translation- und Rotationbewegung reduziert wird und somit die Selbstdiffusion erhöht wird. Der Austausch zwischen den sehr schnell reagierenden, gelösten Stoffen und dem Lösungsmittel wird somit beeinflusst. Es wird auch berichtet, dass die verminderte Zahl an Wasserstoffbrückenbindungen und die Clusterformation die „lokale Konzentration“ an H^+ - und OH^- -Ionen erhöht, wie zum Beispiel bei der Beckmann und Pinakol-ähnlichen Umlagerung [Pablo, 1990; 1992; Chialvo, 1997, a; Ikushima, 1998-2004; Boero, 2004]. In diesem Fall können die H^+ - und OH^- -Ionen sich sehr schnell in das Innere der Cluster bewegen, was zu einer erhöhten Reaktivität führt, obwohl die Gesamtkonzentration an H^+ - und OH^- -Ionen im nahkritischen Wasser höher ist [Boero, 2004; Kruse, 2007, a].

2.1.3. Effekte der Dichteheterogenitäten

Wird ein Molekül in einem Medium gelöst führt dies zu lokalen Dichtestörungen, hervorgerufen durch die Wechselwirkungen zwischen dem gelösten Stoff und dem Lösungsmittel sowie zwischen den Lösungsmittelmolekülen. Solche lokalen Änderungen der Lösungsmittelmikrostruktur sind vor allem unter nahkritischen Bedingungen zu beobachten, da die erhöhte Diffusionsgeschwindigkeit es den Lösungsmittelmolekülen erlaubt energetisch bevorzugte Orte mit relativer Leichtigkeit aufzusuchen. Demzufolge kann sich die Bulkichte unter überkritischen Bedingungen von der lokalen Lösungsmitteldichte in der Nähe der gelösten Moleküle unterscheiden. Abbildung 2-7 zeigt die Ergebnisse der spektroskopischen

Untersuchung zur lokalen Dichte von Benzophenon in wässriger Lösung unter überkritischen Bedingungen (380 °C), wobei eine Dichteerhöhung um ca. 20 - 50 % im Vergleich zur Bulkdicke bestimmt wurde.

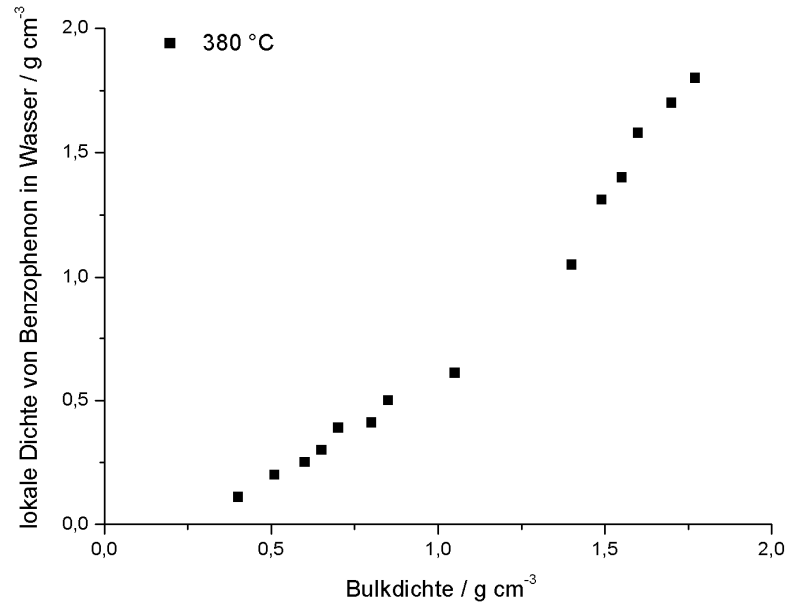


Abbildung 2-7: Lokale Wasserdichte um Benzophenon als Funktion der reduzierten Bulkdicke unter überkritischen Bedingungen bei 380 °C [Benett, 1994].

Diese Dichteerhöhung erfolgt, da die Wassermoleküle von den gelösten Molekülen, die polarisierbar, polar oder ionisch sind, angezogen werden. Dieser Effekt ist vermindert bei schwachen Wechselwirkungen zwischen gelöstem Stoff und Wasser. Die Lösungsmittel-Dichte-Inhomogenität beeinflusst die Reaktionsumgebung, verursacht durch die gelösten Molekülen in kompressiblen Fluiden, kann einen Einfluss auf die Solvatationseffekte haben [Tucker, 2002].

Die lokale Dichteinhomogenität ist die direkte Konsequenz der Wechselwirkung zwischen gelöstem Stoff und Lösungsmittel. Obwohl diese Wechselwirkungen Anzeichen für partielle molare Volumenunterschiede veranlassen, entsteht diese Divergenz aufgrund der Korrelation zwischen gelöster Substanz und Lösungsmittels, welches das Maß der Lösungsmitteldichteerhöhung kontrolliert und ein kritisches Phänomen ist.

Lösungsmittelspezifische Eigenschaften (Intensitäten, freie Solvationsenergie) besitzen eine charakteristische nichtlineare Abhängigkeit der Bulkichte unter nahkritischen Temperaturen. Es wurden drei typische Dichteregionen beobachtet:

- Starke Dichteabhängigkeit bei geringen Dichten ($\rho_r < \sim 0,5$),
- Schwächere Dichteabhängigkeit bei höheren Dichten (c),
- Geringe Dichteabhängigkeit für Dichten unter nahkritischen Bedingungen ($\sim 0,5 < \rho_r < \sim 1,5$).

Diese unterschiedliche Dichteabhängigkeit von der Temperatur für einen Dichtebereich von $\rho_r < \sim 0,5$, $\rho_r < \sim 0,5$ und $\sim 0,5 < \rho_r < \sim 1,5$ wurde für Aceton und Benzophenon in überkritischem Wasser nachgewiesen [Akiya, 2002].

In der Region geringer Dichte steigt die Bulkichte durch Anlagerung der gelösten Moleküle an die erste Solvationshülle, wodurch die lokale Umgebung der gelösten Moleküle verändert wird. Für Dichten unter nahkritischen Bedingungen ist die Solvathülle aufgrund der erhöhten Lösungsmittelkompressibilität gesättigt und eine weitere Bulkichtezunahme verändert die lokale Dichte nicht.

Für hohe Dichten steigt die lokale Bulkichte durch die Kompression der lokalen Solvathülle. Diese Abhängigkeit der Bulkichte auf die lokale Umgebung kann einen Einfluss auf die Kinetik einer Reaktion haben [Akiya, 2002].

2.1.4. Elektrolyte

Solvationseffekte auf Ionen

Die Solvation von Ionen in Wasser ist im Reaktionsverlauf aufgrund der Ladungsverteilung wichtig und wurde ausführlich mit Hilfe von Computersimulationen untersucht. Natrium- und Chloridionen sind die am häufigsten untersuchten Ionen [Cummings, 1991; Cochran, 1992; Cui, 1994; Cummings, 1994; Gupta, 1994; Balbuena, 1995; Balbuena, 1996; Cui, 1995; Chialvo, 1999; Reagan, 1999]. Es konnte festgestellt werden, dass die Ion-Wasser-Wechselwirkungen auch unter überkritischen Bedingungen sehr stark sind. Die Wasserdichte der ersten Solvathülle ist ungefähr um eine Größenordnung höher als die Bulkichte. Aufgrund der Ähnlichkeit zur Dichte der Ionen unter Standardbedingungen wird vermutet,

dass die lokale Umgebung der Ionen unter überkritischen Bedingungen der Umgebung unter Standardbedingungen ähnelt.

Die Ergebnisse der lokalen Dichte und der Bulkdicthe um ein monovalentes Ion in Abhängigkeit des Druckes sind in Abbildung 2-8 dargestellt. Untersuchungen mit mono- und divalenten Kationen (Li^+ , K^+ , Rb^+ , Be^{2+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} und Sr^{2+}) und Anionen (F^- , I^- , OH^-) in überkritischem Wasser stimmen mit den Ergebnissen für die Na^+ - und Cl^- -Ionen überein. Mit Hilfe des Langmuir-Typ-Models kann die Solvatationszahl eines Ions berechnet werden, welches von starken Adsorptionsmittel-Adsorbat-Wechselwirkungen (Ion-Wasser) und schwachen Adsorbat-Adsorbat-Wechselwirkungen (Wasser-Wasser) ausgeht. Im Falle der I_2/I^- -Reaktion in überkritischem Wasser stimmen die berechneten Werte gut mit den experimentell ermittelten Daten überein.

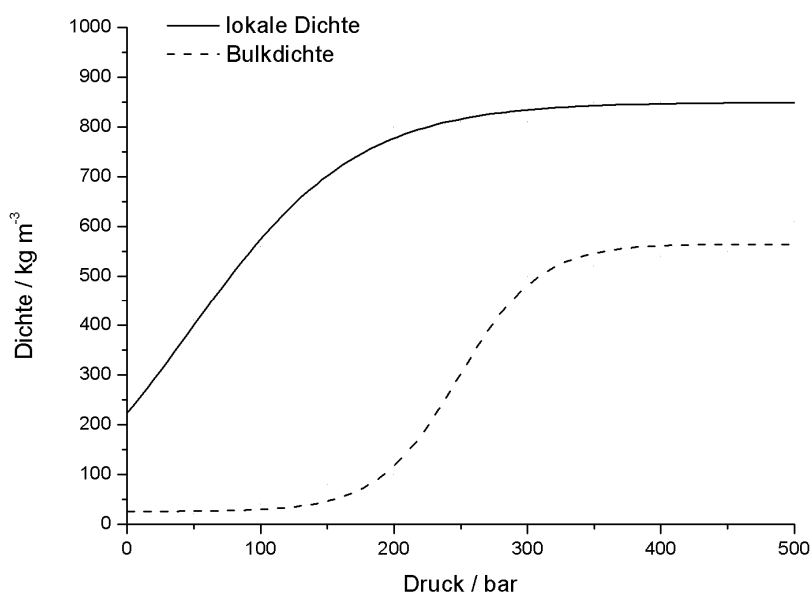


Abbildung 2-8: Vergleich der Bulkdicthe mit der lokalen Dichte eines monovalenten Ions in Wasser als Funktion des Druckes bei 385 °C [Akiya, 2002].

Röntgenabsorptionsfeinstrukturmessungen und molekulare Simulationen zeigten, dass eine Dehydratisierung des Br^- -Anion erfolgt. Der Wechsel von Standardbedingungen auf überkritische Bedingungen verursacht einen Rückgang der gebundenen Wassermoleküle von 7,1 zu 2,8.

Ion-Wasserwechselwirkungen sind im überkritischen Wasser stärker als die Wechselwirkungen der Wassermoleküle untereinander, da die Ionen Wasserstoffbrückenstruktur stören. Während die Kation-Wasser-Wechselwirkungen durch elektrostatische Wechselwirkungen dominiert werden, existieren die Anion-Wasser-Wechselwirkungen hauptsächlich aus Ion-Wasserstoffbrückenbindungen [Balbuena, 1996].

Die Ion-Ion-Wechselwirkungen sind stärker als die Wasser-Ion-Wechselwirkungen, aufgrund der geringeren Dielektrizitätskonstante für Wasser unter diesen Bedingungen [Gao, 1994]. Folglich liegen Kationen und Anionen in überkritischem Wasser überwiegend als Kontaktionenpaare und weniger als dissoziierte Ionen vor. Die Assoziation erniedrigt auch die Nettoentropie in nahkritischem Wasser, da die Elektrostriktion der Wassermoleküle kleiner für Ionenpaare als für freie Ionen ist.

Die lokale Dichteinhomogenitäten beeinflusst auch säurekatalysierte Reaktionen in nah- und überkritischem Wasser durch Änderungen des K_W -Wertes in der Nähe des gelösten Stoffes im Vergleich zum Bulk. Die Temperatur- und Druckabhängigkeit der Beckmann- und Pinakol-Umlagerung in reinem überkritischem Wasser ist widersprüchlich zur Temperatur- und Druckabhängigkeit des K_W -Wertes. Diese säurekatalysierten Reaktionen laufen besonders gut aufgrund der vorhandenen, freien H^+ -Ionen des Wassers ab [Ikushima, 2000]. Lokale Dichteinhomogenitäten wurden als mögliche Ursache für die Geschwindigkeitserhöhung in Erwägung gezogen. Wahrscheinlich verursacht die lokale Dichtezunahme in der Umgebung des gelösten Stoffes einen lokalen, höheren K_W -Wert als im Bulk, der zu einer höheren H^+ -Konzentration in der Nähe der Reaktanten führt.

Diffusionseffekte und Einfluss des Lösungsmittelkäfigs

Ein Lösungsmittel kann als physikalische Barriere fungieren, die eine chemische Reaktion verlangsamt. Eine komplette Reaktion in einem Lösungsmittel erfolgt in drei Stufen:

1. Diffusion der Reaktantenmoleküle aufeinander zu,
2. Chemische Reaktion,
3. Diffusion der Produkte voneinander weg.

Die Geschwindigkeit der Diffusion in einem Lösungsmittel hängt von dessen Viskosität ab. Falls die Diffusion der reaktiven Spezies im überkritischen Wasser langsamer ist als die chemische Reaktion, wird die Gesamtgeschwindigkeit verlangsamt. Wenn die Reaktion stark diffusions-limitiert ist, dann haben die zuvor erwähnten Solvationseffekte keine Wirkung auf die Kinetik der Reaktion. Die Diffusion der gelösten Stoffe wird durch die Bildung des Lösungsmittelkäfiges erschwert. Diese Effekte treten vor allem bei Reaktionen auf, bei denen Veränderungen im Reaktionsverlauf, Lösungsmittelwechsel und Dichteänderungen auftreten. Die Lösungsmittelkäfige behindern Initiations- und Zersetzungsreaktionen in überkritischem Wasser, da das Produkt aus dem Lösungsmittelkäfig nicht entkommen kann und

Rekombination sowie Regeneration der Reaktanten bevorzugt stattfinden. Ein Lösungsmittelkäfig kann auch die Reaktionsgeschwindigkeit durch Abschirmung der Reaktanten vermindern. Dabei werden Reaktionen wie Polykondensationen verhindert und Reaktionen zwischen Lösungsmittel und gelöstem Stoff wie die Hydrolyse und Wasser-Gas-Shift-Reaktion gefördert. Diese Effekte sind vor allem bei höheren Dichten zu beobachten. Treten parallel im Reaktionsnetz Pyrolyse- und Hydrolysereaktionen auf, besteht während der Zersetzungsreaktion durch das Ausbilden eines Lösungsmittelkäfigs ein Zusammenhang zwischen der Dichte und der Gesamtgeschwindigkeit [Akiya, 2002].

2.1.5. Salzlöslichkeit

Die Löslichkeit von Salzen steht in direktem Zusammenhang mit der Dichte des Lösungsmittel. Nah- und überkritisches Wasser mit niedrigen Dichten kann nur geringe Konzentration an Salzen in ihrer ionischen Form lösen. Die benötigte Energie zum Auflösen des Salzkristallgitters kann nicht durch die Hydrationsenergie kompensiert werden. Folglich sind Salze, die unter Standardbedingungen in Wasser gut löslich sind, nahezu unlöslich in überkritischem Wasser mit geringer Dichte [Kritzer, 2002]. Überkritisches Wasser kann leicht organische Stoffe lösen, aber das Lösen von anorganischen Komponenten nimmt unter diesen Bedingungen ab. Anorganische Komponenten tendieren unter diesen Bedingungen zum Ausfallen, Krustenbildung und Erosion können als mögliche Folgen auftreten. Im Gegensatz zu Nichtelektrolytsystemen ist Wasser viel flüchtiger als die gelösten Substanzen. Dies ist auf die Coloumb-Wechselwirkungen zwischen den geladenen Teilchen zurückzuführen, welche stärker und von längerer Reichweite sind als Wechselwirkungen zwischen ungeladenen Teilchen. Dies führt zu hohen kritischen Temperaturen der Salzlösung. Bei höheren Temperaturen existieren die kristallinen Hydrate nicht mehr, aber ein Fest-Flüssig-Gleichgewicht in überkritischem Wasser ist vorhanden. Die Schmelztemperaturen (L-S) und Tripelpunkttemperaturen (S-L-G) der einfachen Salze liegen oberhalb der kritischen Temperatur des Wassers. Daraus resultieren komplexe Phasendiagramme mit oft mehr als einer flüssigen Phase. Entsprechend des Löslichkeitsverhaltens in binären Systemen existieren zwei unterschiedliche Typen, die von der Dampfdruckkurve der gesättigten Lösung abhängig sind.

In der folgenden Tabelle sind Salze des Typs 1 und 2 gegenübergestellt. Entscheidend ist die Dreiphasenlinie (S-L-G), die die kritische Kurve des Flüssig-Gas-Gleichgewichts schneidet (Typ 2) oder unbeeinflusst lässt (Typ 1).

Tabelle 2-3: Einteilung der Salze nach ihrer Löslichkeit im überkritischen Wasser [Weingärtner, 2005].

Typ 2 (unlöslich)	Typ 1 (löslich)
LiF, NaF	KF, RbF, CsF
	LiCl, NaCl, KCl, RbCl, CsCl
	LiBr, NaBr, KBr, RbBr, CsBr
CaF ₂	CaCl ₂ , CaBr ₂ , CaI ₂
BaF ₂	BaCl ₂ , BaBr ₂
Li ₂ CO ₃ , Na ₂ CO ₃	K ₂ CO ₃ , Rb ₂ CO ₃
Li ₃ PO ₄ , Na ₃ PO ₄	K ₃ PO ₄
Li ₂ SO ₄ , Na ₂ SO ₄ , K ₂ SO ₄	Rb ₂ SO ₄
Mg SO ₄ , CaSO ₄	

Binäre Systeme des Typ 1 zeichnen sich durch eine erhöhte Salzlöslichkeit in der Flüssigphase in dichtem überkritischen Wasser aus. Die Dampfdruckkurve (L-G-S) hat ein Maximum bei einem Druck größer als 40 MPa, aber erreicht nie den kritischen Druck (L=G) bei der entsprechenden Temperatur. Experimentelle Daten in einem Temperaturbereich von 500 - 600 °C zeigen, dass die kritische Kurve (L=G) des Wasser-Salz-Systems im kritischen Punkt von Wasser beginnt, bei Drücken in der Nähe der kritischen Wasserisochore. Ist der Druck kleiner als der Dampfdruck der festen gesättigten Lösung im Dreiphasengleichgewicht (L-G-S) verschwindet die Flüssigphase und die Löslichkeit des Salzes der Dampfphase bei geringer Dichte wird auch in der Nähe der Schmelztemperatur des Salzes vernachlässigbar. Die Dreiphasenlinie (S-L-G) verläuft unterhalb der kritischen Kurve und vermeidet eine Unterbrechung. Salze, die zum Typ 1 gehören, haben einen Schmelzpunkt der entweder niedriger oder höher als der kritische Punkt von Wasser liegt. Zum Typ 1 gehören viele Alkalimetallhalogenide, Erdalkalimetallhalogenide und Hydroxide.

Zum Typ 2 gehören unlösliche Salze wie zum Beispiel Sulfate. Im Falle des Typs 2 ist die Schmelztemperatur des Salzes höher als der kritische Punkt von Wasser und die Salzlöslichkeit in der Flüssigkeit nimmt mit steigender Temperatur zu, sinkt jedoch ab einer gewissen Temperatur wieder. Dieses retrograde Verhalten führt zu einer geringen Löslichkeit bei hohen Temperaturen. Als Resultat unterbricht die Dreiphasenlinie die kritische Linie des Flüssig-Gas-Gleichgewichts am kritischen Endpunkt. Am kritischen Endpunkt ist die

Konzentration des Salzes so gering, dass dieser Endpunkt vom kritischen Punkt des Wassers nicht mehr unterschieden werden kann [Weingärtner, 2005; Kruse, 2007, a].

Aufgrund der veränderten, physikalischen Eigenschaften von Wasser im überkritischen Bereich und der verminderten Dielektrizitätskonstante ist die Solvatationskraft von Wasser reduziert. Auch die Stärke der Wasserstoffbrückenbindungen nimmt ab. Dies führt zur Assoziation der Ionen. Zusätzlich stehen die Wasserstoffbrückenbindungen der Wassermoleküle stark in Konkurrenz zur Solvation der Lösung und vermindern dadurch die Solvation von überkritischem Wasser. Die Moleküle liegen nicht mehr in Lösung vor sondern als feste Phase.

Experimentell wurde die Löslichkeit einiger Salze beispielsweise von Na_2CO_3 (24 - 25 MPa) und Na_2SO_4 (24 MPa) bestimmt (Abbildung 2-9) [Kha-2004]. Ein starker Rückgang der Löslichkeit wurde bei einer Temperatur oberhalb des kritischen Punktes beobachtet.

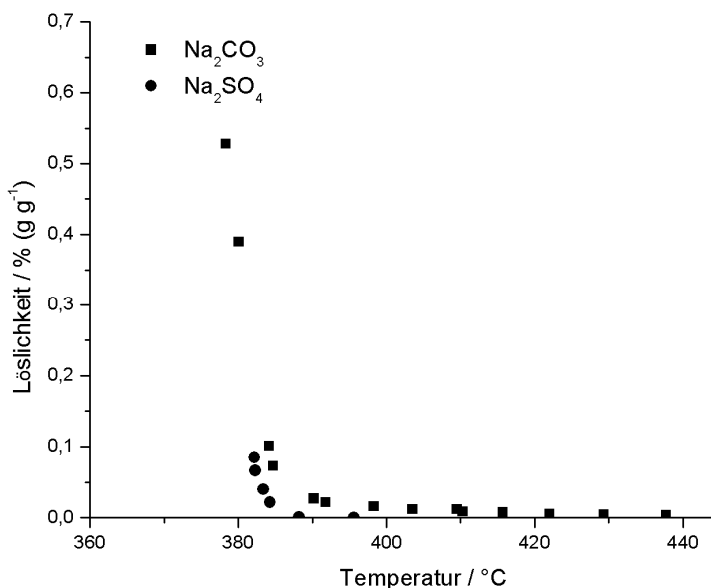


Abbildung 2-9: Vergleich der Löslichkeit von Natriumcarbonat und Natriumsulfat in Abhängigkeit der Temperatur bei 24,5 - 25 MPa [Khan, 2004].

Die Löslichkeit von Na_2HPO_4 , NaH_2PO_4 und CaHPO_4 wurde für einen Druckbereich von 20,5 - 24,2 MPa und einen Temperaturbereich von 392 - 417 °C ermittelt. Na_2HPO_4 und NaH_2PO_4 verursachten Verstopfungen aufgrund des Ausfallens des Elektrolyten in Abhängigkeit von Temperatur, Druck und Reaktionszeit.

In Abbildung 2-10 sind die Ergebnisse für die Löslichkeit unterschiedlicher Phosphate dargestellt [Leusbrock, 2010].

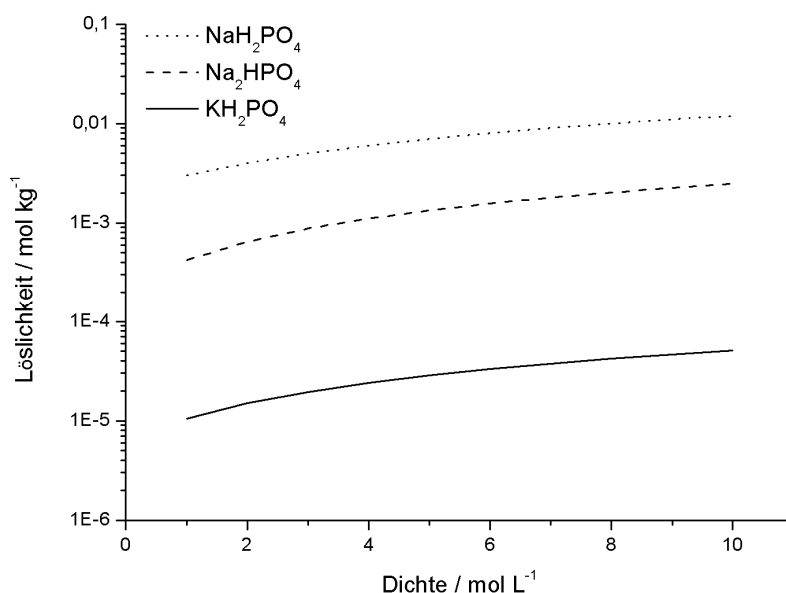


Abbildung 2-10: Vergleich der Löslichkeiten für Na₂HPO₄, NaH₂PO₄ [Leusbrock, 2010] und KH₂PO₄ [Wofford, 1995] als Funktion der Dichte bei 392 - 417 °C und 20,5 - 24,2 MPa.

Dieser Vergleich zeigt, dass die Löslichkeit von Kaliumdihydrogenphosphat geringer ist als von Natriumdihydrogenphosphat und bestätigt einen Zusammenhang zwischen Löslichkeit und der Molekülgröße bzw. der Kationengröße. In überkritischem Wasser ist der Anteil an Ionen sehr gering, der überwiegende Teil an Molekülen, ausgenommen die Wassermoleküle, liegt als assoziierte Moleküle oder Komplexe vor. Um diese Moleküle in Lösung zu bringen, muss eine Hydratation erfolgen. Diese Hydratation ist im überkritischen Wasser geringer als unter Standardbedingungen, da die Zahl und die Stärke der Wasserstoffbrückenbindungen abnimmt. Folglich ist die Hydratation eines größeren Moleküls schwieriger, da mehr Wasserstoffbrückenbindungen über eine größere Distanz benötigt werden. NaH₂PO₄ ist etwas besser löslich als Na₂HPO₄, dies ist ebenfalls auf die Molekülgröße zurückzuführen. Die Hydratationsphäre von Na₂HPO₄ ist etwas größer und daraus resultiert eine geringere Löslichkeit [Leusbrock, 2010].

Die Löslichkeit von Magnesium- und Calciumsulfat sowie Calciumhydrogenphosphat wurde für einen Bereich von 18,8-23,2 MPa und 382-402 °C bestimmt (Abbildung 2-11). Es konnte festgestellt werden das CaSO₄ und CaHPO₄ nahezu unlöslich in überkritischem Wasser sind. pH-Untersuchungen der MgSO₄-Eingangslösung und des Reaktorausstrags zeigten einen pH-Wechsel von 7 auf 4. Dieser Rückgang lässt auf eine parallele Hydrolysereaktion schließen [Leusbrock, 2010].

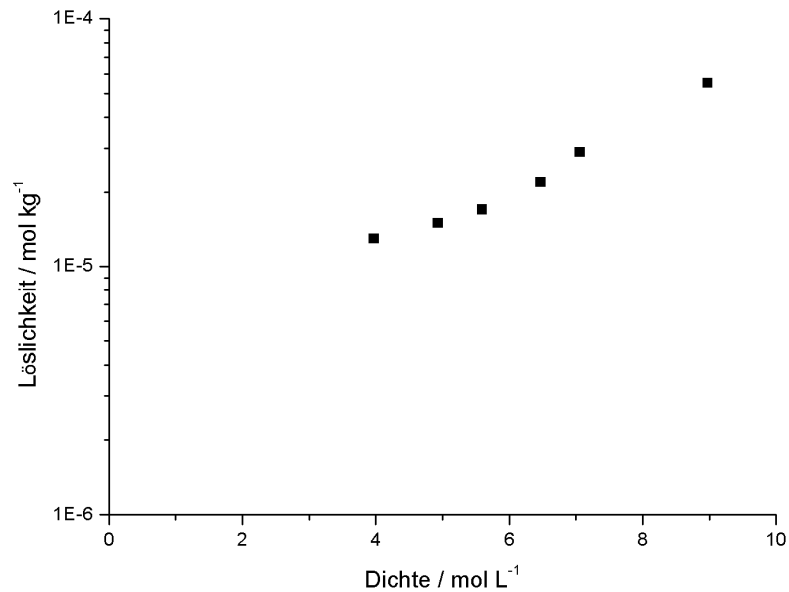


Abbildung 2-11: Löslichkeit von MgSO_4 in Abhängigkeit der Dichte bei 382 - 402 °C und 18,8 - 23,2 MPa [Leusbrock, 2010].

Die Löslichkeit von Natriumnitrat in Wasser wurde bei einem Druck von 25 bis 30 MPa und einem Temperaturbereich von 450 - 525 °C bestimmt und liegt bei 25 MPa (Abbildung 2-12). Ein einfacher Mechanismus zur Hydratation wurde entwickelt. Ein Vergleich der Löslichkeit von Lithium-, Natrium- und Kaliumnitraten zeigt, dass die Löslichkeit entsprechend der Ionengröße nach folgender Reihenfolge $\text{LiNO}_3 > \text{NaNO}_3 > \text{KNO}_3$ abnimmt. Es konnte festgestellt werden, dass bei Temperaturen höher als 380 °C Nitrat zu Nitrit abreagiert. Besonders in Gegenwart von Sauerstoff kann dies zu Problemen in der Anwendung führen, da erhöhte Korrosion in Anwesenheit von Sauerstoff auftritt [Leusbrock, 2009].

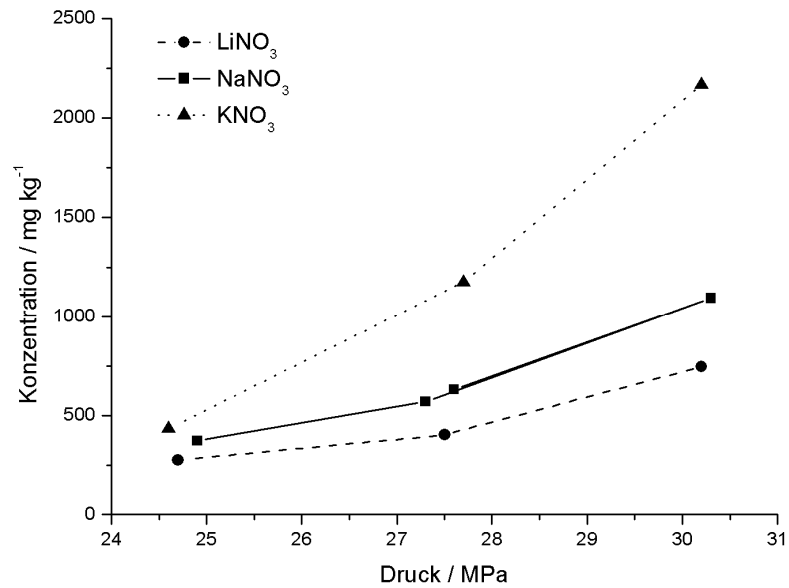


Abbildung 2-12: Löslichkeit für drei verschiedene Alkalinitrate (LiNO_3 , NaNO_3 , KNO_3) in Abhängigkeit der Dichte bei 380 - 420 °C und 18 - 23,5 MPa [Leusbrock, 2009].

Die Löslichkeit für drei Alkalichloride (LiCl , NaCl , KCl) wurde bei einem Druck von 18 - 24 MPa und für einen Temperaturbereich von 380 - 450 °C experimentell ermittelt (Abbildung 2-13).

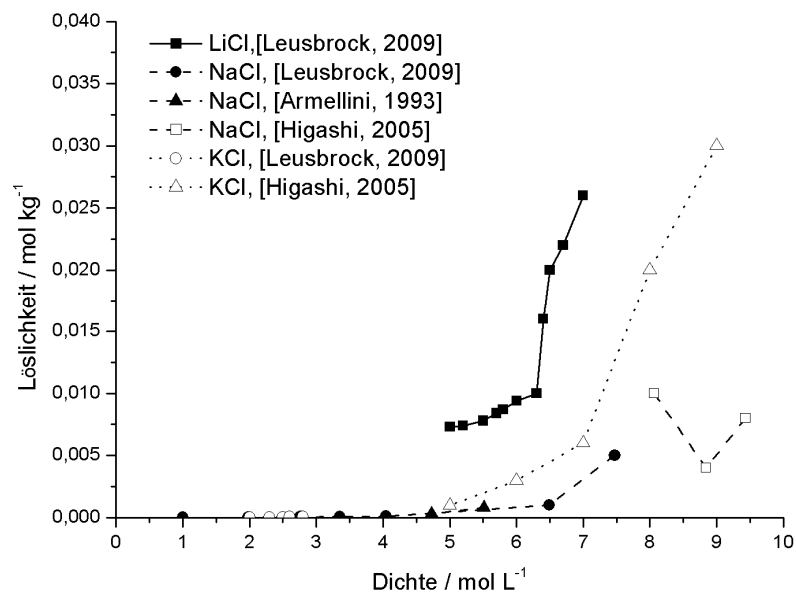


Abbildung 2-13: Löslichkeit für drei verschiedene Alkalichloride (LiCl , [Leusbrock, 2009]; NaCl , [Armellini, 1993, Higashi, 2005; Leusbrock, 2009]; KCl , [Higashi, 2005; Leusbrock, 2009]) in Abhängigkeit der Dichte bei 380 - 420 °C und 18 - 23,5 MPa.

Die Löslichkeit von Zinksulfat wurde für einen Temperaturbereich von 300 -360 °C und bei verschiedenen Drücken von 25 - 40 MPa bestimmt. Die Löslichkeit von Zinksulfat sinkt mit steigender Temperatur und kann durch Drückerhöhung erhöht werden, da dadurch die Dichte des Wassers erhöht wird, wie Abbildung 2-14 zeigt.

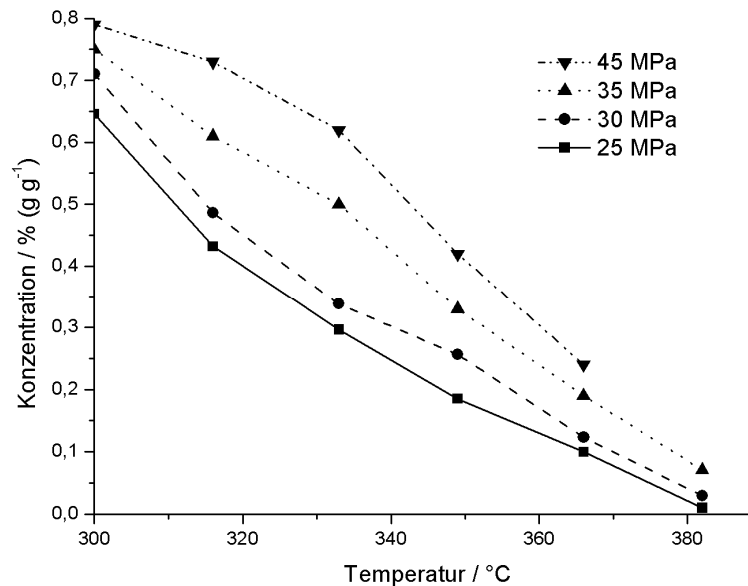


Abbildung 2-14: Zinksulfatkonzentration in Abhängigkeit der Temperatur für unterschiedliche Drücke [Michalik, 2009].

2.1.6. Elektrolyte und Säuren in nah- und überkritischem Wasser

Molekulare Simulationen und Untersuchungen haben gezeigt, dass die Lösungsmitteldichte in der Nähe eines Ions sehr hoch ist [Pablo, 1990; Cochran, 1992; Cui, 1994; Cummings, 1994; Chialvo, 1997, b; Driesner, 1998; Lee, 1998]. Die erste Solvathülle bleibt größtenteils intakt, aber bei monovalenten Ionen ist die Lösungsmitteldichte außerhalb der Solvathülle schwächer in der Gegenwart des Ions. Die zweite Solvathülle eines Kations bleibt bei hohen Temperaturen bestehen. Dies bedeutet, dass die lokale Dichte um das Ion höher ist als die Bulkichte. Für monovalente Kationen (wie zum Beispiel Na^+ , K^+ und Rb^+ bei Wasserdichten von 0,29-0,087 g cm⁻³) wurde eine lokale Dichte berechnet, die um den Faktor 9-20 größer ist als die Bulkichte. Für die bivalenten Kationen (wie Ca^{2+} und Sr^{2+} bei Wasserdichten von 0,29-0,087 g cm⁻³) wurde ein Faktor von 30-100 ermittelt. Dies bedeutet, dass die lokale relative Dielektrizitätskonstante größer ist als die des Bulks, was bei der Berechnung von Solvatationsenergien berücksichtigt werden sollte. Nur die Solvatationshülle von Rb^+ (400 °C,

[Fulton, 1996]), Ag^+ (350 °C, [Seward, 1996]) und Sr^{2+} (300 °C, [Seward, 1999]) wurde mittels Röntgenfluoreszenzanalyse charakterisiert. Auch die Leitfähigkeitsmessungen weisen auf eine starke Solvathülle hin. Im Gegensatz zu Normalbedingungen liegen Salze wie NaCl teilweise gelöst als Ionenpaare oder sogar als große Cluster vor [Chialvo, 1995; Goemans, 1997; Brodholt, 1998; Driesner, 1998; Zhan, 2004]. Dies konnte durch Simulationsergebnisse und Experimente nachgewiesen werden. Der Dissoziationsgrad steigt mit abnehmender Konzentration und zunehmender Dichte. Auch bei polaren Molekülen, insbesondere bei der Möglichkeit zur Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen, führt dies zu einer lokalen Dichteerhöhung nachgewiesen durch UV-Absorptionsmessungen. Die lokale Dichte um eine unpolare Komponente verhält sich gasähnlich.

Untersuchungen mit UV-VIS-Spektroskopie haben ergeben, dass die Koordinationszahl von Co^{2+} -, Ni^{2+} - und Cu^{2+} -Komplexen in wässriger Lösung von sechs auf vier reduziert wird mit steigender Temperatur und in Gegenwart von Cl^- -Ionen. Der Rückgang der Koordinationszahl wurde auch bei Zinknitrat nachgewiesen. In diesem Fall wechselt die oktaedrische Koordination zu einer tetraedrischen unter überkritischen Bedingungen. Diese Beobachtungen führten zur Vermutung, dass ungesättigte Metallzentren mit organischen Molekülen Komplexe bilden.

Im Allgemeinen ist das Gleichgewicht zwischen Lösungsmittel getrennten Ionenpaaren und Kontaktionenpaaren in Wasser temperaturabhängig (Abbildung 2-15).

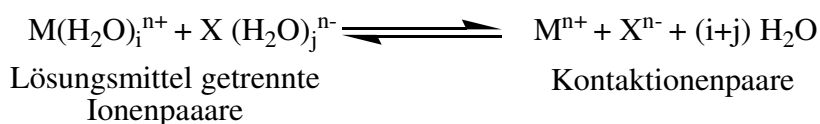


Abbildung 2-15: Reaktionsgleichgewicht zwischen Lösungsmittel getrennten Ionenpaaren und Kontaktionenpaaren.

Bei Raumtemperatur dominieren hauptsächlich die durch Lösungsmittelmoleküle getrennten Ionenpaare. Bei höheren Temperaturen wird aufgrund der geringeren Dielektrizitätskonstante die Bildung der Kontaktionenpaare favorisiert. Dieses Verhalten konnte durch Raman-Untersuchungen einer wässrigen $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung bestätigt werden [Spohn, 1989].

Mittels Ramanspektroskopie wurden wässrige Metallnitrats bis zu einer Temperatur von 500 °C und 350 bar untersucht. Bei hohen Temperaturen bilden die meisten Ionen Kontaktionenpaare, wobei kein linearer Zusammenhang zwischen der Kontaktionenpaarbildung und der Temperatur besteht. Zum Beispiel bildet Lithiumnitrat

unter Raumtemperatur bevorzugt Kontaktionenpaare, aber bei höheren Temperaturen werden diese Bindungen gebrochen und Lösungsmittel separierte Ionen werden favorisiert. Oberhalb 250 °C bilden sich erneut wieder die Kontaktionenpaare, da die Dielektrizitätskonstante unter diesen Bedingungen so gering ist, dass eine Stabilisierung der getrennten Ionenpaare nicht mehr möglich ist [Spohn, 1989].

Mittels Neutronendiffraktometrie und Röntgenabsorptionsspektroskopie wurde die chemische Umgebung von Zinkbromid in Wasser unter hydrothermalen Bedingungen untersucht. Die meisten Ergebnisse lassen auf einen Dehydrationsprozess der ionischen Stoffe unter überkritischen Bedingungen schließen. Mit steigender Temperatur und Konzentration wird die Kontaktionenpaarbildung bevorzugt und wird von einem Dehydratisierungsprozess der Zink- und Bromionen begleitet. Die Bildung der Ionenpaare nimmt jedoch mit steigendem Druck ab und wird durch die Coloumb-Wechselwirkungen zwischen den Ionen und den polaren Lösungsmittelmolekülen beeinflusst. Wie bereits erwähnt, ist die Dielektrizitätskonstante eine charakteristische Größe zur Beschreibung der Ionenpaarbildung. In Wasser unter Standardbedingungen liegt aufgrund der Dipolwechselwirkungen ein ausgeprägtes Wasserstoffbrückennetz vor. Eine Konzentrationserhöhung bringt die Ionen stärker in Kontakt zueinander und erhöht die Coloumb-Wechselwirkungen. Bevorzugt werden Kontaktionenpaare gebildet. Wird der Druck reduziert und gleichzeitig die Temperatur erhöht sinkt die Dielektrizitätskonstante und die Viskosität, die Anzahl an Kontaktionenpaaren steigt. Beim Wechsel von Standardbedingungen zu nah- und überkritischen Bedingungen geht die Zahl an Wasserstoffbrückenbindungen stark zurück, d. h. das Wasserstoffbrückenbindungsnetz wird zerstört. Zum besseren Verständnis soll zunächst erläutert werden wie die Stärke der Wasser-Ion Wechselwirkungen mit der elektrischen Ladung der Ionen zunimmt und mit der Größe reduziert wird. Weiterhin haben die Kationen einen stärkeren Einfluss als die Anionen. Die Anionen sind mit Wasserstoffbrückenbindungen an das Wassermolekül gebunden, wohingegen die Kationen mit dem Sauerstoffatom des Wassermoleküls wechselwirken sind. Zum Beispiel ist die Zink-Sauerstoffwechselwirkung stärker und die Zinkionen bilden starke Komplexe, die von Brom- oder Wassermolekülen umgeben sind. Ein Rückgang der Dielektrizitätskonstante verursacht eine Schwächung der Wasserstoffbrückenbindungen und ein steigender Brom-Sauerstoffabstand kann beobachtet werden. In der Zwischenzeit nehmen die Solvationseffekte ab und die intramolekulare Clusterbildung wird verstärkt, so dass die Abstände zwischen Zink und Brom sowie Zink und Sauerstoff verkürzt werden. Weiterhin konnte festgestellt werden, dass beim Wechsel von Standardbedingungen zu nah- und überkritischen Bedingungen die Koordinationszahl von sechs auf vier reduziert wird [Simonet, 2002a; Simonet, 2002b].

Die Hydrationsstruktur konzentrierter, wässriger Ni^{2+} -Lösungen wurden bei 90 °C, 175°C und 230 °C mittels Neutronendiffraktionsanalyse mit Isotopenaustausch untersucht. Es konnte festgestellt werden, dass die Hydratation mit steigender Temperatur abnimmt und die Bildung verschiedener Ionenpaarstrukturen zunimmt. Dieses Verhalten wird durch den Rückgang der Wasserstoffbrückenbindungen und die geringere Dichte bei höheren Temperaturen verursacht, insbesondere in der Nähe des kritischen Punktes. Die geringe Dielektrizitätskonstante führt zu einer verminderten Fähigkeit des Lösungsmittels elektrostatische Wechselwirkungen auf Kationen und Anionen auszuüben. Infolgedessen nimmt die Koordinationszahl von Wasser unter diesen Reaktionsbedingungen im Vergleich zu Standardbedingungen ab [Balbuena, 1996].

Acidität und Basizität

Die Acidität und Basizität von Salzen in nah- und überkritischem Wasser ist komplex. Allgemein ist unter Normalbedingungen die Dissoziation einer schwachen Säure wie zum Beispiel die Essigsäure endotherm und die Dissoziation einer starken Säure wie HCl oder HNO_3 exotherm. Der Druckeinfluss bei hohen Temperaturen ist bemerkenswert, zum Beispiel korreliert die HCl-Dissoziation mit der Lösungsmitteldichte [Frantz, 1984]. Die Unterschiede zwischen „starken“ und „schwachen“ Säuren verschwinden mit zunehmender Temperatur, da die Fähigkeit ein Proton aufzunehmen unter diesen Reaktionsbedingungen sinkt. Die Dissoziationskonstante von HCl zum Beispiel nimmt unter überkritischen Bedingungen um die 13 Größenordnung ab. Dies kann wie folgt erklärt werden: Im Falle des Anions bleibt nur die erste Solvathülle schwach erhalten (bestätigt durch Neutronenstrahlungsexperimente); Unterschiede der Solvatationsenergie aufgrund unterschiedlicher Ionendurchmesser verschwinden und nähern sich gasphasenähnlichen Werten. Die Acidität von Wasser und HCl ist ungefähr gleich und HCl ist eine schwache Säure unter überkritischen Bedingungen. Auch die Acidität der Schwefelsäure sinkt mit steigender Temperatur, besonders in den überkritischen Bereich. Schwefelsäure (bezogen auf die erste Dissoziationskonstante) ist eine schwächere Säure als HCl im nahkritischen Bereich und im überkritischen besitzen beide Säuren gleiche, geringe Acidität.

Die erste Dissoziationskonstante von Schwefelsäure nimmt mit sinkender Dichte ab. Bei einer Dichte von $0,60 \text{ g cm}^{-3}$ wird ein pH-Wert zwischen zwei und vier bestimmt, wohingegen bei einer Dichte von $0,24 \text{ g cm}^{-3}$ der pH-Wert zwischen 4,5 und 7 liegt [Xiang, 1996]. Oberhalb von 350 °C hängt der pH-Wert der Schwefelsäure stark von der Dichte ab. Dies kann auf die starken Änderungen der Dielektrizitätskonstante in diesem Temperaturbereich zurückgeführt

werden sowie auf Solvatationseffekte von HSO_4^- und H^+ . Die zweite Dissoziationskonstante ist unter diesen Bedingungen um viele Größenordnungen kleiner (Abhängigkeit von der Verweilzeit sieben), so dass H^+ -Ionen nur durch die erste Dissoziationsreaktion gebildet werden (Abbildung 2-16) [Oscarson, 1988, a].

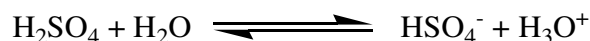


Abbildung 2-16: Erstes Dissoziationsgleichgewicht der Schwefelsäure.

Bivalente Kationen verhalten sich anders und werden zu starken Kationensäuren. Dies ist eine Folge der starken Wechselwirkungen zwischen dem bivalenten Kation und der Solvathülle. Zum Beispiel hat Mg^{2+} bei 400 °C die gleiche Azidität wie Schwefelsäure. Deshalb sind Salze bivalenter Kationen stärker sauer und geringer basisch als die entsprechenden Salze der monovalenten Kationen [Kruse, 2007, a].

Die Dissoziation einer Säure nimmt bei hohen Temperaturen ab, gleichzeitig nehmen aber auch die Wasserstoffbrückenbindungen ab und es sind vermehrt freie unsolvatisierte H^+ -Ionen vorhanden. Diese sind reaktiver und können zur Protonierung von Substanzen führen, die unter Normalbedingungen nicht protoniert werden.

Die Wechselwirkung zwischen den Anionen und den Wasserstoffatomen aus den umgebenen Wassermolekülen ist kleiner als die Wechselwirkungen zwischen Kation und Sauerstoffatomen aus den umgebenden Wassermolekülen [Simonet, 2002]. Deshalb ist die Solvatationsenergie von Basen weniger temperatur- und druckabhängig [Balbuena, 1996].

Salzeinfluss auf unterschiedliche Reaktionen

Die Decarboxylierung der Malonsäure wird nicht nur durch einen pH-Effekt, sondern auch durch die Wahl des Kations beeinflusst (in diesem Fall Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^{2+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} und Sr^{2+} [Gunawardena, 2001]). Dies konnte durch Untersuchungen zur Bildungsgeschwindigkeit mittels IR-Spektroskopiemessungen gezeigt werden. Allgemein nimmt die Decarboxylierungsrate mit steigender Ladungsdichte ab, mit Ausnahme von Mg^{2+} . Die Abhängigkeit von der Ladungsdichte wird auf eine steigende Substitutionstendenz des Kations im zyklischen Intermediatkomplex zurückgeführt. Die schnellere Decarboxylierung nach Zugabe eines Magnesiumsalzes wird zum Beispiel mit der Bildung eines zyklischen Komplexes begründet [Gunawardena, 2001].

Die Wassereliminierung verschiedener Alkohole für unterschiedliche Salzzusätze (Na_2SO_4 , MgSO_4 oder ZnSO_4) wurde untersucht. Im Allgemeinen konnte festgestellt werden, dass nach Zugabe von Natriumsulfat die Reaktion gehemmt wird. Positiven Einfluss auf die Umsetzung zeigten die Salze Magnesium- und Zinksulfat. Es wird vermutet, dass diese Dehydratisierungsreaktionen bevorzugt im sauren Milieu ablaufen und somit der basische Charakter von Natriumsulfat die Ursache für den Reaktionsrückgang ist.

Bivalente Kationen hingegen, wie MgSO_4 oder ZnSO_4 , verhalten sich anders. Für den positiven Einfluss auf den Umsatz werden zwei mögliche Ursachen vermutet, die jedoch experimentell bisher nicht nachgewiesen werden konnten. Zum einen könnte der Zusatz von Zinksulfat auf einer katalytischen Aktivität durch temporäre Komplexbildung des Zinks zurückgeführt werden oder durch einen pH-Effekt durch das Zinksulfat verursacht werden [Ott, 2006, b].

Bei der Hydrolyse von Diphenylether bei $430\text{ }^\circ\text{C}$ und bei 48 MPa kann mit steigender Natriumchloridkonzentration der Umsatz, im Vergleich zur Umsetzung ohne Salzzusatz verdoppelt werden. Es wird vermutet, dass bei niedrigen Natriumchloridkonzentrationen HCl gebildet wird und bei höheren Konzentrationen ist der Charakter der Kationensäure und Anionenbase dominierend. Dies führt zu einer höheren Konzentration von H^+ und OH^- -Ionen. Vermutlich läuft die Hydrolyse säurekatalysiert ab [Penninger, 1999].

Untersuchungen zur Hydrolyse von Dibenzylether zu Benzylalkohol und die Hydrolyse von Benzylphenylamin zu den Hauptprodukten Benzylalkohol und Anilin bei $380\text{ }^\circ\text{C}$ und 21,6 MPa zeigen gegenläufige Effekte: Die Zugabe geringer Salzkonzentrationen führt zu Umsatzsteigerungen wohingegen Konzentrationssteigerungen des Salzes einen Umsatzrückgang verursachen [Torry, 1992]. Diese Ergebnisse deuten auf eine $\text{S}_{\text{N}}2$ -Reaktion mit einem nukleophilen Angriff des Wassers hin. Der aktivierte Komplex ist polarer als die Edukte demzufolge ist die Salzzugabe mit einer Erhöhung der Ionenstärke und der relativen Dielektrizitätskonstante verbunden. Bei höherer Salzkonzentration wird eine Phasentrennung vermutet und die Hydrolyse findet in der organischen Phase statt. In dieser ist die Wasserkonzentration gering und somit auch die Reaktionsrate der Hydrolyse. Eine weitere Erklärung ist, dass bei hohen Salzkonzentrationen das Wasser an die Hydrathülle gebunden ist und die Konzentration an „freiem“ bzw. ungebundenem Wasser ist geringer als bei kleinerer Salzkonzentration [Kruse, 2007, a].

Die Hydrolyse von Ethylacetat wurde detailliert untersucht [Krammer, 2000; Krammer, 1998] und es wird ein Mechanismuswechsel bei einem Wechsel von nahkritischen zu überkritischen Reaktionsbedingungen vermutet. Während der Reaktion wird zuerst der Ester protoniert und anschließend Wasser angelagert, wobei die Wasseranlagerung als geschwindigkeits-

bestimmender Schritt angesehen wird. Diese Vermutung wird durch den ungewöhnlichen Verlauf der Arrheniuskurve bestätigt [Henk, 2004], welcher ein Maximum unter überkritischen Bedingungen und ein Minimum unter nahkritischen Bedingungen aufweist. Die Zugabe von ZnSO_4 und Na_2SO_4 führt zum Verschwinden des Minimums bzw. des Maximums und der Umsatz steigt mit Erhöhung der Temperatur. Ein Umsatzrückgang nach Zugabe von NaSO_4 wird mit einer Ionenstärkezunahme und einer höheren Dielektrizitätskonstante begründet [Henk, 2004]. Als Ursache für den positiven Zinksulfateinfluss wird die Bildung eines Komplexes vermutet. Die Sauerstoffatome koordinieren am Zinkatom, wobei die Elektronendichte am Kohlenstoffatom des Esters reduziert wird.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass der Salzeinfluss auf Reaktionen im nah- und überkritischen Wasser sehr groß sein kann. Die Basizität von Salzen, die unter Normalbedingungen neutral reagieren und die Möglichkeit einer Komplexbildung sollten berücksichtigt werden. Konzentrationseffekte sind bis zum jetzigen Stand der Technik nicht oder nur zum Teil verstanden [Kruse, 2007, a].

Bis zu einer Temperatur von 400 °C wurde der katalytische Effekt von Alkali-, Erdalkali- und Übergangsmetallcarbonate auf die Wassergas-Shift Reaktion untersucht. Alkalicarbonat und die meisten Erdalkalicarbonat hatten einen geringen Einfluss [Elliott, 1983; Sealock 1983]. Es wurde ein Mechanismus postuliert, indem Formaldehyd, Formiat und OH^- entstehen [Elliott, 1983; Hallen, 1983]. Dieser Mechanismus berücksichtigt aber nicht den Einfluss des Natriumsulfat und dessen Basizität [Elliott, 1983].

Ein anderer Mechanismus vermutet die Bildung von Alkaliformiaten als Zwischenprodukte, Ameisensäure entsteht als Intermediat bei der unkatalysierten Reaktion. Stabilitätsuntersuchungen zur Stabilität von Formiat ergaben, dass Formiat unter diesen Reaktionsbedingungen stabiler ist als die Ameisensäure [Maiella, 1998]. Offensichtlich konnte der katalytische Salzeffekt auf die Wassergas-Shift-Reaktion noch nicht aufgeklärt werden.

Neue Untersuchungen zur Oxidation von 2-Chlorphenol lassen auf einen katalytischen Effekt des Kations auf die überkritische Wasseroxidation schließen [Dahmen, 2004]. Die Umsetzung kann durch Zugabe verschiedener Kationensalze beschleunigt werden (Li^+ , Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+}), wobei der Effekt entsprechend der Ladungsdichte des Kations erhöht werden kann. Es wird als Ursache von einer Komplexbildung zwischen dem Kation und dem Chloratom des Chlorphenols ausgegangen [Kruse, 2007, a].

2.1.7. Korrosion in nah- und überkritischem Wasser

In der Nähe des kritischen Punktes (ca. $T_c + 50\text{ °C}$) kann ein Abfall der Dichte und des Ionenprodukts von Wasser unter überkritischen Bedingungen beobachtet werden. Mit steigendem Druck kann der Abfall zu höheren Temperaturen verschoben werden. Im Folgenden soll gezeigt werden, dass im Bereich dieses Abfalls die Korrosion am stärksten ist. In der Nähe des Dichteabfalls und dem Abfall des Ionenprodukts haben geringe Veränderungen von Druck und Temperatur einen großen Einfluss auf die physikalischen und chemischen Eigenschaften des Lösungsmittels. Chemische Reaktionen im Bereich hoher Dichten verlaufen nach einem ionischen Mechanismus, wohingegen im Bereich niedriger Dichten ein radikalischer Mechanismus bevorzugt wird. Entsprechend der Reaktionsbedingungen kann Wasser entsprechend seiner physikalischen Parameter, wie folgt eingeteilt werden:

- Überkritisches Wasser: $T > T_c$ (374 °C), $p > p_c$ (22,05 MPa),
- Nahkritische Wasser: $T < T_c$, $p < p_c$,
- Dampf: $T < T_c$, $p < p_{\text{gesättigt}}$.

2.1.7.1. Metallische Werkstoffe

Die verwendeten Werkstoffe und ihre Zusammensetzungen für Labor-Anwendungen in nah- und überkritischem Wasser sind in der folgenden Tabelle (Tabelle 2-4) aufgeführt.

Tabelle 2-4: Zusammenstellung der verwendeten Werkstoffe in nah- und überkritischem Wasser
(www.edelstahl-service-center.de; www.bibusmetals.ch).

Name	Werkstoff- nummer	Ni / %	Mo / %	Cr / %	Fe/ %	W / %	Co / %	Mn / %	C / %	Nb / %	V / %
Inconel® 625	2.4856	58	8	20	max.	-	max.	0,5	max.	3,15	-
			-	-	5		0,5		0,1	-	
			10	23						4,15	
Inconel® 276	2.4819	Rest	15	14		3	max.	max.	max.		max.
			-	-	4-7,5	-	2,5	1	0,01	-	0,035
			17	16,5		4,5					
Edel- stahl	1.4571	10,5	2	16,5	Rest	-	-	-	max.	-	-
		-	-	-					0,08		
		13,5	2,5	18,5							
Edel- stahl	1.4401	10	2	16,5	Rest	-	-	-	max.	-	-
		-	-	-					0,07		
		13	2,5	18,5							

Chrom als Legierungselement verbessert die Beständigkeit gegen saure und oxydative Medien und reduziert Lochfraßkorrosion. Nickel verbessert das Korrosionsverhalten in alkalischem Milieu. Molybdän verursacht eine Passivierung bei niedrigen reduzierenden Potentialen. Folglich sollten unter sauren, oxydativen Bedingungen bei hohen Temperaturen Legierungen mit einem hohen Chromgehalt gewählt werden. In neutralen und schwach alkalischen, oxydativen Lösungen in nah- und überkritischem Wasser mit geringer Dichte bildet Nickel die Schutzschicht, da Chrom instabil ist.

Niob und Tantal, die eine exzellente Korrosionsbeständigkeit in nahkritischem Wasser mit hohen Dichtewerten besitzen, zeigen jedoch in überkritischem Wasser bei einer hohen Temperatur eine erhöhte Korrosionsanfälligkeit. Obwohl die Oxide unter diesen Bedingungen stabil sind. Der Grund für dieses Verhalten kann durch eine Phasenumwandlung der Oxidschicht erklärt werden:

Bei niedrigen Temperaturen ist eine amorphe Oxidschicht vorhanden, die mit steigenden Temperaturen in eine nicht schützende, kristalline Oxidschicht umgewandelt wird. Die Metalloxide werden schnell oxidiert, nur die stabilen Oxide bleiben bestehen.

Titan zum Beispiel ist resistent gegen oxydierende, überkritische, wässrige HCl-Lösungen auch bei hohen Temperaturen im Gegensatz zu nickelhaltigen Legierungen. Auf der anderen Seite greift Schwefelsäure Titan unter diesen Bedingungen an und nickelhaltigen Legierungen sind immun [Adschiri, 2001; Boukis, 1998].

Die schädlichsten Einlagerungen sind Mangansulfide und Titannitride. Diese sind Schwachstellen in der Oxidschicht und die Ausgangspunkte für Korrosionsprozesse [Kritzer, 2004].

Auch die Zusammensetzung der Korngrenzen der Legierung hat einen bemerkenswerten Einfluss auf das Korrosionsverhalten. Am schädlichsten von Seiten der Korrosion ist eine Verarmung des Chroms an der Korngrenze, an der Chromcarbid gebildet wird.

Verunreinigungen sind verantwortlich für die interkristallinen Angriffe und die Spannungsrisskorrosion.

Es ist bekannt, dass polierte Oberflächen resistenter gegenüber Korrosion sind als unpolierte, da ihre Oberfläche weniger Startpunkte für Korrosionsprozesse besitzt. Hat die Korrosion jedoch einmal angefangen, ist die Abtragungsgeschwindigkeit an polierten Oberflächen größer, da sich die anodische Auflösung des Metalls auf eine kleinere Zahl von Rissen verteilt und in einer beschleunigten Wachstumsgeschwindigkeit der einzelnen Risse resultiert.

Es konnte jedoch festgestellt werden, unter welchen Bedingungen nickelhaltige Legierungen und Edelstähle gegenüber der Korrosion resistent sind [Kritzer, 2004]:

- Bei geringen Konzentrationen von Salzen und einigen Säure ist die Abtragungsgeschwindigkeit, sogar bei hohen Sauerstoffkonzentrationen gering. Starke Säuren, wie HCl, H₂SO₄, HNO₃ und HBr, sollten auch in geringer Konzentration vermieden werden.
- In Gegenwart von Basen steigt die Stabilität der Schutzschicht aus Eisen- und Nickeloxid. Demzufolge wird ein inhibierender Korrosionsschutz erzielt.
- In Gegenwart von Phosphaten, Carbonaten oder Fluoriden werden diese Ionen in die Oxidschicht eingebaut.

Entsprechend der linearen Abtragungsrate δ kann die Korrosion in folgende Bereiche eingeteilt werden [Vogel, 2007]:

- $< 2 \mu\text{m a}^{-1}$ korrosionsfrei,
- $< 50 \mu\text{m a}^{-1}$ gut,
- $50 \mu\text{m a}^{-1}$ bis $0,5 \text{ mm a}^{-1}$ befriedigend,
- $0,5 \text{ mm a}^{-1}$ bis $1,0 \text{ mm a}^{-1}$ bedingt hinnehmbar,
- $> 1,0 \text{ mm a}^{-1}$ unakzeptabel.

Die lineare Abtragungsrate δ wird über folgende Beziehung

Formel 2-4

$$\delta_{lin} = \frac{\text{Dickenabnahme}}{\text{Einwirkdauer}} = \frac{\text{Massenabnahme}}{\text{Dichte der Probe} \cdot \text{Einwirkzeit} \cdot \text{Fläche der Probe}}$$

ermittelt.

Die Massenänderungsrate χ , die sogenannte Korrosionsrate, wird wie folgt berechnet:

Formel 2-5

$$\chi_{lin} = \frac{\text{Massenänderung der Probe}}{\text{Fläche der Probe} \cdot \text{Einwirkdauer}}.$$

2.1.7.2. Einflussgrößen

Nah- und überkritisches Wasser ist ein einstellbares Medium bezüglich Dichte, **Ionenprodukt** und Dielektrizitätskonstante. Folglich kann der Lösungsmittelcharakter von hochpolaren bei hohen Dichten zu nahezu unpolaren Eigenschaften bei niedrigen Dichten variieren. Hohe Polaritäten favorisieren die Löslichkeit und Dissoziation ionischer Spezies, wie Salze, Säuren und Basen, demzufolge sind ionische Mechanismen begünstigt. Wasser bei niedrigen Dichten unterdrückt ionische Reaktionen und bevorzugt radikalische Reaktionsmechanismen besonders bei hohen Temperaturen.

Wässrige Korrosionsprozesse sind häufig ionische Reaktionen. Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist generell das Auflösen der **Schutzschicht**, häufig die Oxide. Im Allgemeinen werden unter nah- und überkritischem Wasser vorzugsweise Oxide gebildet und der Gehalt an Kristallwasser ist gering. Im nah- und überkritischen Wasser ist die thermodynamische Stabilität eine notwendige Bedingung für die Schutzschicht, da alle chemischen Lösungsvorgänge beschleunigt werden. Die prinzipiellen Reaktionen zum Auflösen solcher Oxide sind ähnlich zu denen unter Standardbedingungen und in Abbildung 2-17 illustriert.

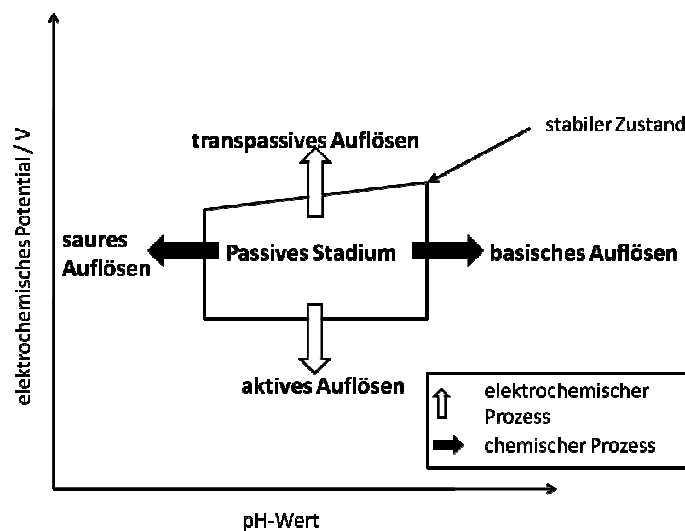


Abbildung 2-17: Stabilität der Oxidschicht und die prinzipiellen Mechanismen der Auflösung [Kritzer, 2004].

Die Korrosionsgeschwindigkeit in Wasser steigt generell mit der **Temperatur**. Allerdings haben die meisten Korrosionsprozesse eine Minimumtemperatur, unter dessen Temperatur die Korrosion begrenzt ist oder nicht stattfindet. Zum Beispiel erfolgt Korrosion in Edelstahl in Anwesenheit von Chloriden erst bei einer Temperatur oberhalb 80 - 100 °C. Die Korrosion ist in überkritischem Wasser bei Temperaturen von 500 °C geringer im Vergleich zur

vorkommenden Korrosion unter nahkritischen Bedingungen bei 300 °C. Dieses Verhalten wird auf den Wechsel der physikalischen und chemischen Eigenschaften unter diesen Reaktionsbedingungen zurückgeführt.

Der **pH-Wert** oder die Dissoziationskonstante ist ein Parameter mit dem größten Einfluss auf die Korrosion in nah- und überkritischem Wasser. Hohe oder niedrige pH-Werte führen zu chemischen Lösungsvorgängen, die als Auflösen der Oxidschicht unter konstantem elektrochemischem Potential beschrieben werden (Abbildung 2-17). Dieses Auflösen wird durch den amphoteren Charakter der meisten Oxide verursacht. Sie können entweder unter sauren oder alkalischen Bedingungen aufgelöst werden. Typische Beispiele hierfür sind die Oxide des Eisens, Nickels und Chroms. Der pH-Bereich höchster Stabilität hängt vom isoelektronischen Punkt des Oxids ab und wechselt mit der Temperatur. Für die drei Metalloxide ist die Löslichkeit unter neutralen und weniger alkalischen Bedingungen gering. Chromoxid besitzt die geringste Löslichkeit und Nickeloxid die höchste. Steigender Druck erhöht die Korrosionsgeschwindigkeit im reinen Metall [Watanabe, 2002]. Chrom zeigt die höchste Stabilität im Vergleich zu Eisen und Nickel, in Übereinstimmung mit den Löslichkeitsdaten. Dieses Verhalten erklärt auch die bessere Korrosionsbeständigkeit chromhaltiger Legierungen [Son, 2002]. Der pH-Wert beeinflusst die Löslichkeit der primären Korrosionsprodukte. Diese werden sofort und schnell an der korrodierten Oberfläche gebildet, wenn nach Erreichen der lokalen Übersättigung das Salz ausfällt.

Andererseits werden Chrom(III)oxide und -hydroxide in sauren Lösungen für Werkstoffe aus Edelstahl und Nickel basierten Legierungen gefunden. Sie liegen als feste Korrosionsprodukte in Form von dicken Ablagerungen an der korrodierten Oberfläche vor, während Nickel selektiv aufgelöst wird. Saure Lösungen führen zu einem hohen Nickelgehalt im Reaktorausstrag. Steigende pH-Werte reduzieren die Nickelkonzentration entsprechen der thermodynamischen Stabilität von NiO unter diesen Reaktionsbedingungen. Chrom und Molybdän werden nicht im gleichen Maße wie Nickel durch den pH-Wert beeinflusst. Beide Metalle (Cr und Mo) verhalten sich ähnlich und werden hauptsächlich in alkalischen Lösungen und elektrochemisch als thermodynamisch bevorzugtes CrO_4^{2-} und MoO_4^{2-} aus dem Werkstoff abgetragen. Unter neutralen und besonders alkalischen Bedingungen werden vor allem Chrom und Molybdän in der Lösung angereichert. Unter diesen Reaktionsbedingungen fungiert NiO als Schutzschicht und unterdrückt weitere Auflösungsvorgänge der Legierungen. Entsprechend ihres sauren Charakters steigt die Korrosionsverhalten gemäß der folgenden Reihe $\text{H}_2\text{SO}_4 > \text{NaHSO}_4 > \text{Na}_2\text{SO}_4$ [Kritzer, 1998 a].

Wie bereits erwähnt, muss mindestens eine der Legierungskomponenten - Chrom oder Nickel - die schützende Oxidschicht bilden. Bei einem hohen pH-Wert und moderatem

elektrochemischen Potential schützt Chrom die Legierung (Zustand A, Abbildung 2-18). Pures Nickel wird jedoch unter diesen Reaktionsbedingungen aufgelöst. Ein Anstieg des Potentials bei konstanter Temperatur führt zur Instabilität für Nickel und Chrom (Zustand B, Abbildung 2-18). Chrom wird oxydativ abgetragen, während Nickel chemisch aufgelöst wird. Bei steigendem pH-Wert zu neutralen Bedingungen wird bei hohem elektrochemischem Potential Zustand C erreicht, bei dem Nickel in der Lage ist die Legierung zu schützen.

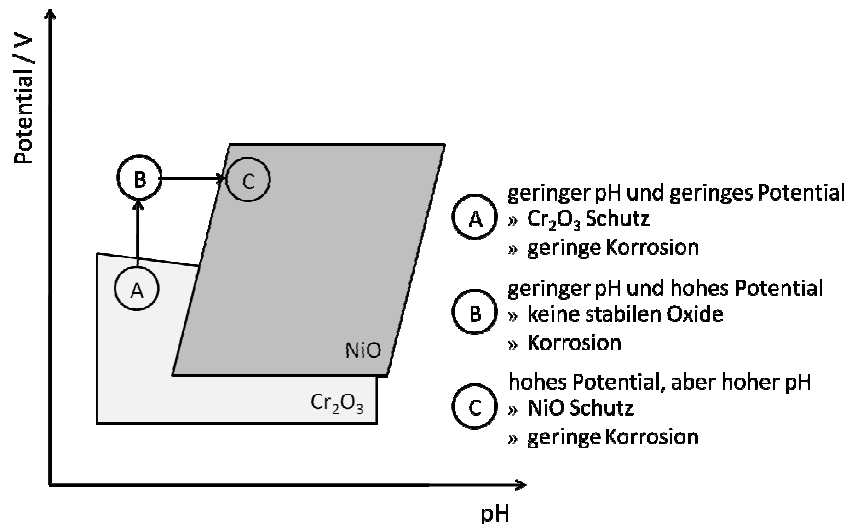


Abbildung 2-18: Stabilität von Chrom und Nickel in Abhängigkeit des pH-Wertes und des chemischen Potentials [Kritzer, 2002].

Pures Chrom wird elektrochemisch unter diesen Bedingungen durch Bilden der gut löslichen Chromsäure aufgelöst. Ein Anstieg des pH-Wertes kann folgendermaßen erklärt werden: Eine Zugabe führt zu einer pH-Verschiebung in die alkalische Richtung. Experimentell bestimmte Ergebnisse haben gezeigt, dass durch Zugabe geringer Mengen an Basen wie NaOH in überkritischem Wasser bei hoher Dichte keine Korrosion in nickelhaltigen Legierungen in Gegenwart von Sauerstoff und Chlor erfolgt.

Auch eine Reduzierung des elektrochemischen Potentials führt zum Erreichen des Zustands A mit der schützenden Chromoxidschicht.

Werden alkalisch Bedingungen durch Zugabe von Ammoniumhydrazin erreicht, erfolgt erhöhte Korrosion von Edelstahl und nickelhaltigen Legierungen. Die Oxidschicht von Edelstahl in basischem nah- und überkritischem Wasser führt zur Bildung einer Doppelschicht aus einer porösen, äußeren Fe_3O_4 -Schicht und einer inneren Fe_2O_3 -Schicht. Die erhöhte Korrosion entsteht aufgrund der unvollständig gebildeten inneren Schicht.

Am stabilsten sind die Eisenoxide bei einem pH-Wert von Abhängigkeit von der Verweilzeit zehn. Da Korrosionsreaktionen hauptsächlich Oxidationsreaktionen sind diese meist sehr

empfindlich gegenüber Änderungen des **elektrochemischen Potentials**. Wird ein Metall durch eine Oxidschicht geschützt, so befindet sich der Werkstoff im passiven Zustand. Für die Bildung der Oxidschicht ist ein Minimum am elektrochemischen Potential notwendig. Unterhalb dieses Potentials beginnt der sogenannte aktive Auflösungsprozess. In den meisten Edelstählen und Nickel basierten Legierungen ist Chrom das oxidbildende Element. In sauren Lösungen wird der Werkstoff durch thermodynamisch stabile und feste Chrom(III)komponenten (Cr(OH)_3 , CrOOH , Cr_2O_3) passiviert. Bei ungefähr 100 °C ist CrOOH die bevorzugt gebildete Form, während bei Temperaturen über 400 °C kristallines CrOOH und besonders Cr_2O_3 vorherrschen. Unter dem Potential für stabiles Cr(III) können Cr(II)-Komponenten gebildet werden. Diese sind aber nicht in der Lage eine Schutzschicht zu erzeugen. Folglich wird dieses Metall aktiv abgetragen ($\text{Cr}^0 \rightarrow \text{Cr(II)}$). Steigendes elektrochemisches Potential oberhalb des passiven Zustands führt zu einem erhöhten Auflösen des Werkstoffes. Chrom bildet dann hexavalente lösliche Produkte wie Chromat (CrO_4^{2-}), Hydrogenchromat (HCrO_4^-) und Chromsäure (H_2CrO_4). Kein weiterer Schutz des Metalls ist möglich. Dieser extreme Auflösungsprozess wird als transpassives Auflösen bezeichnet. Titan, Niob oder Tantal können bei Raumtemperatur und anodischem Potential von 100 V nicht transpassiv aufgelöst werden. Dies führt zu ihrer außerordentlichen Korrosionsbeständigkeit unter hoch oxidierbaren Bedingungen. Zum Beispiel nimmt die Zahl der Oberflächendefekte der Oxide mit steigender Temperatur zu. Eine Zunahme solcher Defekte vermindert die Korrosionsbeständigkeit. Mit steigender Löslichkeit der Oxide in Wasser steigt die Oxidationskraft der Lösung und elektrochemische Prozesse werden immer wichtiger. Zusätzlich erfolgt die Oxidation des Metalls bei höheren Temperaturen leichter aufgrund der geringeren Schutzschicht der Oxidschicht. Chrom kann in nah- und überkritischem Wasser einfacher oxidiert werden. Zusätzlich begünstigen hohe pH-Werte die Umformung von Cr(III) zu Cr(IV). Schon geringe Mengen im ppm-Bereich an Sauerstoff sind ausreichend zur Chromatbildung unter neutralen nah- und überkritischen Bedingungen [Bogaerts, 1986; Bogaerts, 1988]. Die steigende Sauerstoffaggressivität und der geringe Widerstand gegenüber der Chromoxidation resultieren zu steigenden Auflösungsprozessen in reinem Metall. Nickelhaltige Legierungen und Edelstähle korrodieren sehr schnell unter sauren, oxidativen nah- und überkritischen Bedingungen (für Bereiche hoher Dichte). Unter diesen Bedingungen wird Chrom durch Oxidation aufgelöst, während die anderen beiden Hauptkomponenten Eisen und Nickel chemisch gelöst werden. Molybdän und Wolfram verhalten sich chemisch ähnlich zu Chrom und werden oxidativ durch Bildung hexavalenter Formen aufgelöst [Kritzer, 1998 a; Kritzer, 1998 b; Kritzer, 1998 c; Kritzer, 2002]. Aufgrund der geringen Löslichkeit von Chrom- und Eisenoxid im Vergleich zu Nickeloxiden, können Eisen und Chrom

angereicherte, feste Korrosionsprodukte unter sauren Bedingungen gefunden werden [Kritzer, 1998 a; Kritzer, 1998 b; Kritzer, 1998, c; Kritzer, 2000] wohingegen Nickel fehlt [Kritzer, 1998 a; Kritzer, 1998 b; Bogaerts, 1986; Bogaerts, 1988].

Anionen können die Geschwindigkeit verschiedener Korrosionsprozesse fördern oder unterbinden, entsprechend ihrer Reaktion mit der schützenden Oxidschicht. Verschiedene mögliche Einflüsse sind:

- Zerstörung der Oxidschicht: Dies ist ein lokal begrenztes Korrosionsverhalten und bekannt in Verbindung mit Halogen wie Chloride, Bromide und Iodide nicht aber Fluoride in nah- und überkritischem Wasser. Unter schärferen Bedingungen führen auch weitere Anionen wie Sulfide oder Sulfite zur Zerstörung der Oxidschicht [Kritzer, 1998 b; Kritzer 1999 a]. Es handelt sich hierbei um Lochfraß- und Spannungsrisskorrosion.
- Die Geschwindigkeit der diffusions-kontrollierten Korrosion wird durch die Löslichkeit der primären Korrosionsprodukte bestimmt. Zum Beispiel erfolgt die Korrosion in nickelhaltigen Legierungen in überkritischen oxidativen Bedingungen in Gegenwart von HCl und HNO₃ im gleichen Temperaturbereich, jedoch unterscheidet sich die Korrosionsgeschwindigkeiten [Conelly, 1966; Kritzer, 1999 b]. Dies kann auf die geringere Löslichkeit von Ni(NO₃)₂ im Vergleich zu NiCl₂ zurückgeführt werden.
- Anionen als Oxidationsmittel: besonders Nitrat ist als ein starkes Oxidationsmittel in nah- und überkritischem Wasser bekannt und ist in der Lage die Werkstoffe auch in Abwesenheit von Sauerstoff zu oxidieren. Weiterhin können Ionen wie Sulfat, die bei Raumtemperatur keine oxidierende Wirkung besitzen, als starkes Oxidationsmittel in überkritischem Wasser fungieren [Biernat, 1969; Murray 1983; Oana, 1966; Ellis, 1971; Rafalsky, 1983; Dadze, 1993; Bondarenko, 1997]. Unter diesen Bedingungen werden die thermodynamisch stabilen Sulfide und Sulfite sowie elementarer Schwefel gebildet.
- Oxidschutzschicht durch Einlagerungen: Viele Anionen sind in der Oxidschicht nickelhaltiger Legierungen enthalten und erhöhen dessen Stabilität. Solche modifizierten Schichten besitzen dann eine verringerte Löslichkeit. Eine zweite Passivierungsschicht entsteht. Dieses Verhalten wurde experimentell für Phosphate, Carbonate, Fluoride und Hydroxide in nah- und überkritischem Wasser nachgewiesen [Bogaerts, 1983; Bogaerts, 1986; Kritzer, 1999 a; Kritzer, 1998 d].

Abbildung 2-19 zeigt die Wechselwirkungen zwischen den Lösungsmittleigenschaften und der Korrosion. Allgemein steht die Korrosionsgeschwindigkeit in direktem Zusammenhang mit der Dichte der Lösung.

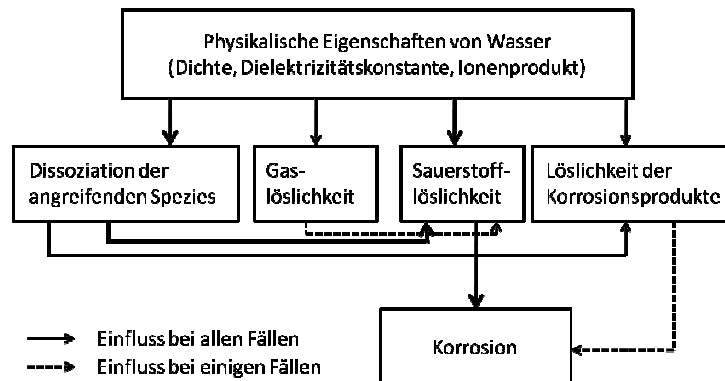


Abbildung 2-19: Zusammenhang zwischen Lösungsmittelparameter und Korrosion [Kritzer, 2002].

Da die Dichte und das Ionenprodukt in der Nähe des kritischen Punktes stark abfällt und kann ein Zusammenhang zwischen Korrosionsgeschwindigkeit und Ionenprodukt hergestellt werden. Wie bereits erwähnt besitzt überkritisches Wasser bei hohen Dichten ($> 200 - 300 \text{ kg m}^{-3}$) einen ionischen Charakter. Die Dichte oder das Ionenprodukt von Wasser beeinflussen direkt die Dissoziation von Säuren, Salzen und Basen sowie die Salzlöslichkeit. Hohe Dichten in Anwesenheit von Säuren führen zu verstärkter Korrosion. Sowohl die Metalloxide und Legierungsoxide sowie die hauptsächlichen Korrosionsprodukte sind Salze. Eine Erhöhung der Löslichkeit bedeutet also automatisch eine erhöhte Korrosion.

Grundsätzlich sollten die vollständige Sauerstofflöslichkeit in überkritischem Wasser bei niedriger Dichte und der hohe Partialdruck von Sauerstoff die kathodische Korrosionsreaktion beschleunigen. Auf der anderen Seite verhindert die geringe Ionenlöslichkeit den Korrosionsprozess. Die kathodische Reaktion an der Metall/Lösungsschnittfläche kann wie folgt beschrieben werden (Abbildung 2-20):

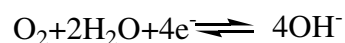


Abbildung 2-20: Kathodische Reaktion an der Metall/Lösungsschnittfläche.

Allerdings führt diese Reaktion zu einer Anreicherung negativ geladener Hydroxyl-Ionen an der Metalloberfläche, die in der unpolaren Lösung nicht gelöst werden können. Demzufolge kann die weitere kathodische Reaktion nicht erfolgen.

Abbildung 2-21 zeigt den Dichtebereich, in dem hohe ionische Korrosion erwartet wird. Generell ist das Korrosionsverhalten im Bereich niedriger Dichten (unterhalb 200 - 300 kg m⁻³) gering. Bei 300 °C und bereits bei einem Druck von 10 MPa erfolgt eine erhöhte Korrosion für nickelhaltige Legierungen, wohingegen bei 500 °C erst ab einem Druck von 50 MPa eine erhöhte Korrosionsgeschwindigkeit festgestellt werden konnte. Steigender Druck bei konstanter Temperatur erhöht die elektrochemische Korrosion.

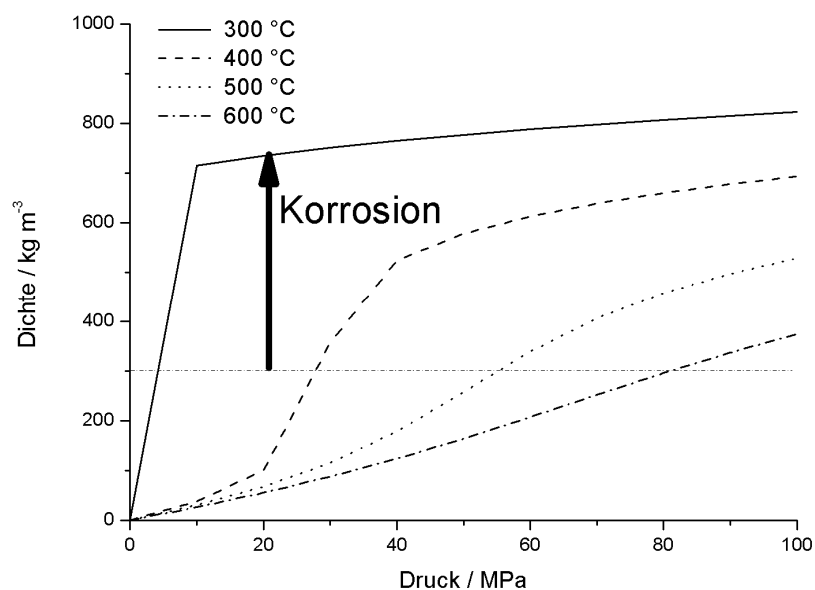


Abbildung 2-21: Dichtebereich hoher Korrosion in Abhängigkeit des Druckes für verschiedene Temperaturen [Kritzer, 2002].

Spannungsrissskorrosion wird in chlorhaltigen Medien bei hohen Dichten beobachtet. Weiterhin konnte festgestellt werden, dass die Korrosion in bromhaltigen Lösungen nicht so stark ist wie in chlorhaltigen Medien. Iodid verursacht bei Raumtemperatur Lochfraß, wird aber schnell in Gegenwart von Sauerstoff zum nicht korrosiven Iod in überkritischem Wasser oxidiert. Es konnte bisher keine Spannungsrissskorrosion bei überkritischem Wasser mit niedrigen Dichten beobachtet werden. Im Bereich geringer Dichten für überkritisches Wasser ist die Löslichkeit für Chloride und andere schädliche Anionen gering. Folglich wird die Oxidschicht nicht durch chemische Auflösungsvorgänge angegriffen. Letztendlich erfordert die Spannungsrissskorrosion, ein ionisches Korrosionsphänomen, wie zum Beispiel die Entfernung der gelösten Metallionen aus den kleinen Rissen. Die Fähigkeit Salze in

überkritischem Wasser mit geringer Dichte zu lösen ist sehr gering und demzufolge ist das Abtragen der Korrosionsprodukte zu gering für ein Risswachstum.

Während Wasserstoff in geringen Spuren im Allgemeinen extrem die Spannungsrisskorrosion beschleunigt, gibt es Anzeichen, dass hohe nickelhaltige Legierungen weniger empfindlich gegenüber Spannungsrisskorrosion bei hohen Wasserstoffkonzentrationen sind [Shen, 1990; Totsuka, 1987]. Trotzdem sind für die Spannungsrisskorrosion, induziert durch Wasserstoff, Verunreinigungen am schlimmsten, welche an der Korngrenze einer Legierung angereichert werden.

2.2. Reaktionskinetik

2.2.1. Reaktorsysteme

Der Reaktor ist das grundlegende Element einer chemischen Anlage. Die Wahl des geeigneten Reaktors und die Reaktionsführung beeinflussen die Wirtschaftlichkeit des gesamten Verfahrens und vor allem Umsatz und Selektivität. Weitere Einflussfaktoren bezüglich der Selektivität und des Umsatzes sind Phasenverhältnisse, Temperaturführung, Zeit- und Strömungsverhalten.

Ein idealer Reaktor ist ein mathematisches Modell, bestehend aus Bilanzgleichungen, mit bestimmtem Mischungsverhältnis. Jeder reale Reaktor weicht vom idealen System, besonders bezüglich seiner Mischungsverhältnisse, ab. Das Mischungsverhältnis eines realen Reaktors liegt meist zwischen den beiden idealen Reaktoren.

Idealer und realer kontinuierlicher Rührkessel

Im idealen kontinuierlichen Rührkessel wird die Reaktionslösung gleichmäßig und vollständig durchmischt. Es herrscht Homogenität für Konzentration, Temperatur und Druck. Es treten also keine Konzentrations- und Temperaturgradienten auf. Aufgrund der idealen Durchmischung bleibt die Reaktionsgeschwindigkeit konstant und wird durch die Konzentration am Reaktorausgang ermittelt.

Bei turbulenter Strömung kann es aufgrund von Geschwindigkeitsfluktuationen zur axialen Dispersion kommen, welche zur Kanalbildung und Bildung von Totzonen führt.

Im realen Rührkesselreaktor treten Inhomogenitäten aufgrund unvollständiger Vermischung auf. Bei ungünstiger Anordnung des Zu- und Ablaufstroms kann es vorkommen, dass Reaktanten ohne Reaktion mit der Reaktionsmasse den Reaktor verlassen (Kurzschlussströmung).

Ideales und reales Strömungsrohr

Für das ideale Strömungsrohr wird angenommen, dass keine Vermischung zwischen den einzelnen Volumenelementen in Strömungsrichtung erfolgt. Am besten beschrieben wird das Strömungsverhalten mittels Kolbenströmung. Die Konzentration ändert sich örtlich längs des Rohres vom Reaktoreingang bis zum -ausgang. Strömungsgeschwindigkeit, Temperatur und Zusammensetzung sind über den gesamten Rohrquerschnitt konstant. Als Reaktionsraum dient ein zylindrisches Rohr mit einer größeren Länge im Vergleich zum Durchmesser.

Im realen Strömungsrohr weicht die Strömung vom idealen Verhalten ab und das Strömungsverhalten kann mit laminarer und turbulenter Strömung beschrieben werden. Das Strömungsrohr ist in der chemischen Industrie eines der wichtigsten kontinuierlichen betriebenen Reaktoren, vor allem bei Beteiligung gasförmiger Edukte. Der Rohrreaktor ist besonders gut zur Durchführung stark endothermer oder exothermer Reaktionen geeignet. Beispielweise erfolgt die Hochdruckpolymerisation von Ethylen in einem Strömungsrohr [Emig, 2005].

2.2.2. Experimentelle Bestimmung der Verweilzeitverteilung

Experimentell wird das Mischungsverhältnis durch Bestimmung des Verweilzeitverhaltens charakterisiert. Mit Hilfe der Markierungssubstanz werden die dem Reaktor zugeführten Volumenelemente zu einem bestimmten Zeitpunkt markiert und der Konzentrationsverlauf wird verfolgt, um Kenntnis über die Strömungsverhältnisse im Reaktor zu erhalten.

Die Verweilzeitverteilung eines idealen Strömungsrohres und Rührkessels sind in Abbildung 2-22 illustriert.

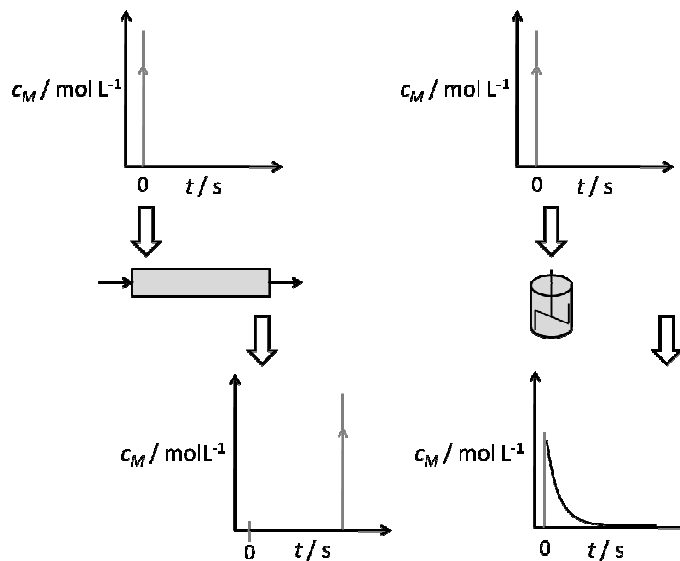


Abbildung 2-22: Verweilzeitverteilungsfunktion eines idealen Strömungsrohres und eines idealen Rührkessels.

Häufig werden als Markierungssubstanz Stoffe verwendet, die radioaktiv sind oder ein bestimmtes Leitfähigkeit- oder Absorptionsverhalten besitzen. Die Zugabe der Markierungssubstanz erfolgt mittels einer Sprungfunktion, Pulsfunktion oder auch mit einer sinusförmigen Änderung.

Verdrängungsmarkierung (Sprungfunktion)

Bei der Verdrängungsmarkierung wird die Markierungssubstanz sprunghaft zum Zeitpunkt $t=0$ zugegeben (Abbildung 2-23). Als Eingangssignal wird der Konzentrationsverlauf in Abhängigkeit der Zeit am Eingang des Reaktors bezeichnet und als Antwortsignal der Konzentrationsverlauf am Reaktorausgang.

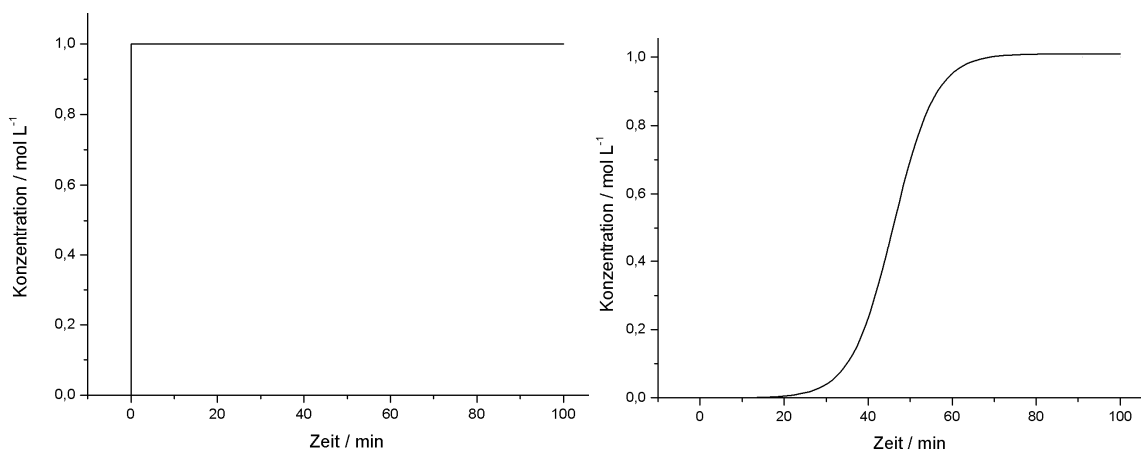


Abbildung 2-23: Eingangssignal einer Verdrängungsmarkierung (rechts) und Ausgangssignal (links).

Als Antwortsignal wird die Verweilzeitsummenkurve $F(t)$ erhalten.

Formel 2-6

$$F(t) = \frac{c(t)}{c_0}.$$

Die Verweilzeitverteilungsfunktion $E(t)$ ist wie folgt definiert:

Formel 2-7

$$E(t) = \frac{dF(t)}{dt} \text{ und } F(t) = \int_0^t E(t') dt'$$

Stoßmarkierung (Pulsfunktion)

Bei der Stoßmarkierung wird die gesamte Markierungssubstanz innerhalb eines sehr kurzen Zeitraumes am Reaktoreingang zugegeben (Abbildung 2-24).

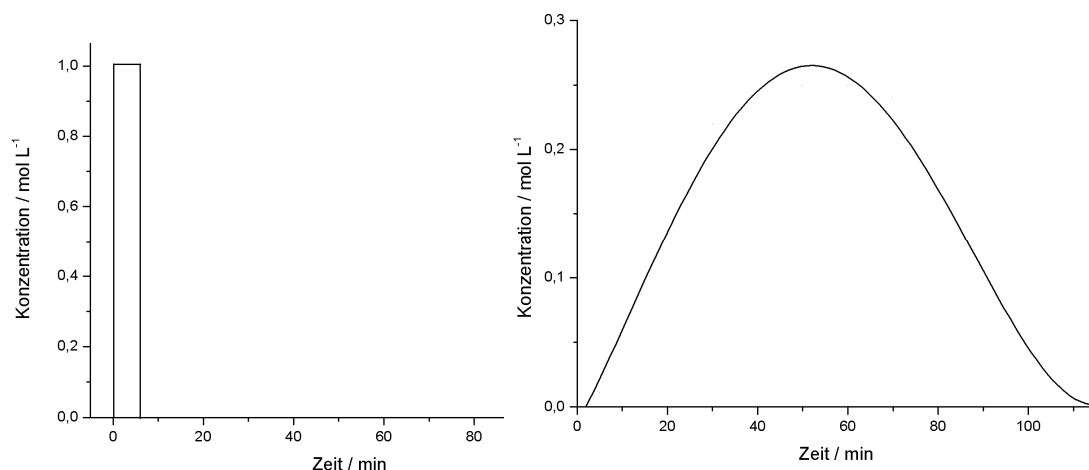


Abbildung 2-24: Eingangssignal einer Stoßmarkierung (rechts) und Ausgangssignal (links).

In der Praxis sollte die Zugabe der Markierungssubstanz möglichst schnell erfolgen. Aus der gemessenen Konzentration am Ausgang kann die Verweilzeitdichtefunktion bestimmt werden.

Formel 2-8

$$E(t) = \frac{\dot{V} \cdot c(t)}{n_{ini}}$$

Stoffmengenbilanz

Zur Bestimmung der Verweilzeitsummenkurve und der Verweilzeitverteilung ist es notwendig, dass im durchströmten Reaktor keine chemische Reaktion erfolgt und eine Konstanz von Druck, Temperatur und Volumen gegeben ist. Für die Verweilzeitsummenkurve eines idealen Rührkessel gilt folgende Beziehung:

Formel 2-9

$$\frac{c_i^{aus}}{c_i^{ein}} = F(t) = 1 - e^{-\frac{t}{\tau}}$$

bzw. nach Berücksichtigung der dimensionslosen Größe $\theta = t/\tau$ ergibt sich:

Formel 2-10

$$F(\theta) = 1 - e^{-\theta}.$$

Nach Differentiation von Gleichung Formel 2-10 ergibt sich die in Formel 2-11 dargestellte Beziehung:

Formel 2-11

$$E\left(\frac{t}{\tau}\right) = \frac{dF(t)}{d\left(\frac{t}{\tau}\right)} = e^{-\frac{t}{\tau}}$$

bzw.

$$E(\theta) = e^{-\theta}.$$

Die Verweilzeitdichtefunktion und die Verweilzeitsummenkurve für ideale und reale Reaktoren sind in Abbildung 2-25 dargestellt.

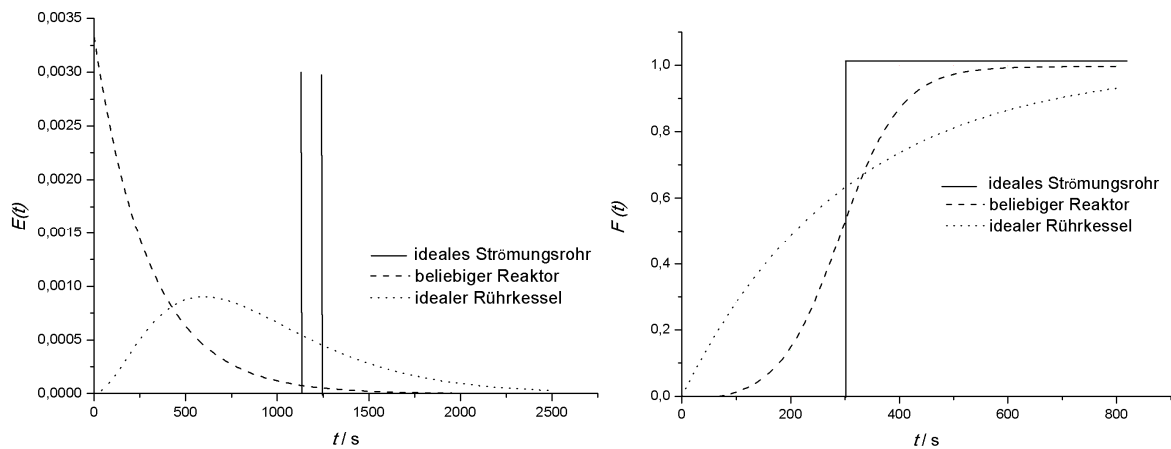


Abbildung 2-25: Verweilzeitdichtefunktion (rechts) und Verweilzeitsummenkurve (links) von idealen und realen Reaktoren.

Zur Bestimmung der Verweilzeitverteilung einer Rührkesselkaskade wird von einer Kaskade aus N kontinuierlich betriebenen Rührkesseln ausgegangen. Alle Rührkessel haben das gleiche Volumen V_R . Die Gleichungen zur Verweilzeitsummenkurve und Verweilzeitdichtefunktion einer Kaskade werden in Formel 2-12 und Formel 2-13 beschrieben:

Formel 2-12

$$F(t) = 1 - e^{-N \cdot \theta} \left[1 + N \cdot \theta + \frac{1}{2!} \cdot (N \cdot \theta)^2 + \dots + \frac{1}{(N-1)!} \cdot (N \cdot \theta)^{N-1} \right]$$

Formel 2-13

$$E(\theta) = \frac{N}{(N-1)!} \cdot e^{-\theta} \cdot (N \cdot \theta)^{N-1}$$

Verweilzeitverhalten realer Reaktoren

Bei kleineren Abweichungen kann das Verweilzeitverhalten realer Reaktoren mit dem Dispersionsmodell oder Zellenmodell (Kaskade idealer Rührkesseln) beschrieben werden. Bei „größeren“ Abweichungen vom idealen Verhalten erweist sich die Ermittlung des Verweilzeitverhaltens als äußerst schwierig.

Dispersionsmodell

Das Dispersionsmodell geht von einer Kolbenströmung mit Rückvermischung oder Durchmischung aus, wobei der axiale Vermischungskoeffizient unabhängig von der Lage im Strömungsrohr ist.

Die unterschiedliche Verteilung der Teilchen kann durch eine Rückvermischung oder Stofftransport entgegen der Strömungsrichtung, aufgrund eines Konzentrationsgradienten, entstehen. Rückvermischungen können nicht durch eine konvektive Vermischung verursacht werden.

Im Dispersionsmodell wird die Wirbelbildung aufgrund von Turbulenzen und gleichmäßiger Rückvermischung durch den axialen Dispersionskoeffizient berücksichtigt.

Durch Ermitteln der Verweilzeitsummenkurve mittels Verdrängungsmarkierung, vereinfacht sich die Stoffbilanz für die Markierungssubstanz wie folgt:

Formel 2-14

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = D_{ax} \cdot \frac{\partial^2 c_i}{\partial z^2} - \bar{w} \cdot \frac{\partial c_i}{\partial z}$$

Als Lösung von Formel 2-14 erhält man:

Formel 2-15

$$F(t) = \frac{c_i^{aus}}{c_i^{ein}} = \frac{1}{2} \cdot \left[1 - \operatorname{erf} \left(\frac{1}{2} \sqrt{\frac{\bar{w}L}{D_{ax}}} \frac{1 - t'/\tau}{\sqrt{t'/\tau}} \right) \right]^2$$

Die dimensionslose Bodensteinzahl ist ein Maß für das Verhältnis zwischen konvektivem Stofftransport und axialer Vermischung und ist wie folgt definiert.

Formel 2-16

$$B_0 = \frac{\bar{w} \cdot L}{D_{ax}}$$

Durch Substitution von Formel 2-16 in Formel 2-15 ergibt sich folgende Beziehung für die Verweilzeitsummenkurve:

Formel 2-17

$$F(t) = \frac{c_i^{aus}}{c_i^{ein}} = \frac{1}{2} \cdot \left[1 - \operatorname{erf} \left(\frac{1}{2} (\sqrt{B_0}) \cdot \frac{1 - t'/\tau}{\sqrt{t'/\tau}} \right) \right]^2$$

Nach Differenzieren von Formel 2-17 ergibt sich folgende Lösung für die Verweilzeitverteilung:

Formel 2-18

$$E(t/\tau) = \frac{1 + (t'/\tau)}{4 \cdot (t'/\tau)} \cdot \sqrt{\frac{B_0}{\pi \cdot (t'/\tau)}} \cdot e^{\left(\frac{B_0 \cdot [1 - (t'/\tau)]^2}{4 \cdot (t'/\tau)} \right)}$$

Für den Grenzfall $B_0 \rightarrow \infty$ existiert keine axiale Vermischung und die Voraussetzung eines idealen Strömungsrohres ist erfüllt.

Der andere Grenzfall $B_0 \rightarrow 0$ beschreibt den Fall eines idealen Rührkessels, bei dem vollständige Rückvermischung erfolgt.

In Abbildung 2-26 ist die Verweilzeitverteilung und Verweilzeitsummenkurve als Funktion von θ für verschiedene Bodensteinwerte dargestellt.

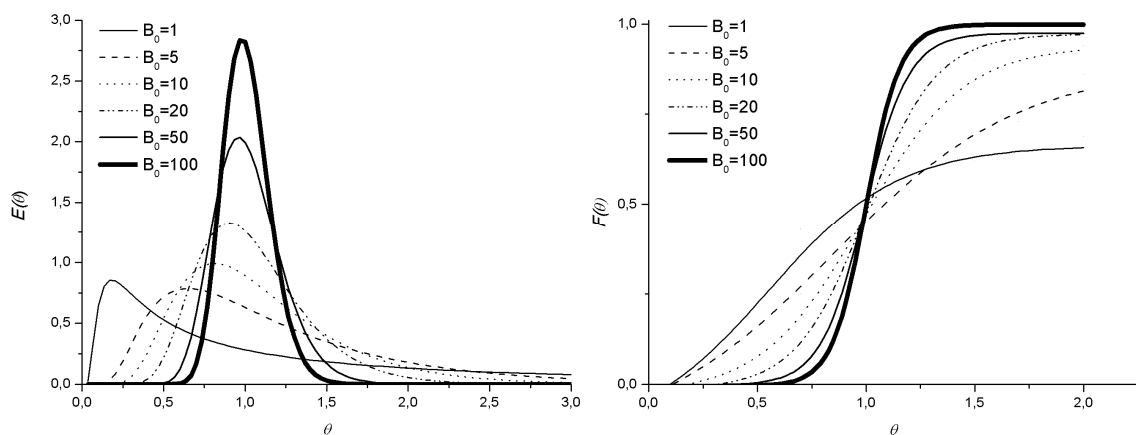


Abbildung 2-26: Verweilzeitverteilung und Verweilzeitsummenkurve als Funktion von θ für verschiedene B_0 -Werte.

Kaskaden- oder Zellenmodell

Das Kaskadenmodell beschreibt das Verweilzeitverhalten eines realen Reaktors mittels einer Reaktorkaskade. Die Anzahl der Kessel N dient als Kennzahl.

Bei einer Bodensteinzahl größer als 40 gilt folgender Zusammenhang zwischen dem Zellen- und Dispersionsmodell.

$$B_0 \approx 2 \cdot N$$

Die Verweilzeitverteilung und Verweilzeitsummenkurve sind in Abbildung 2-27 für eine unterschiedliche Anzahl von Kesseln illustriert.

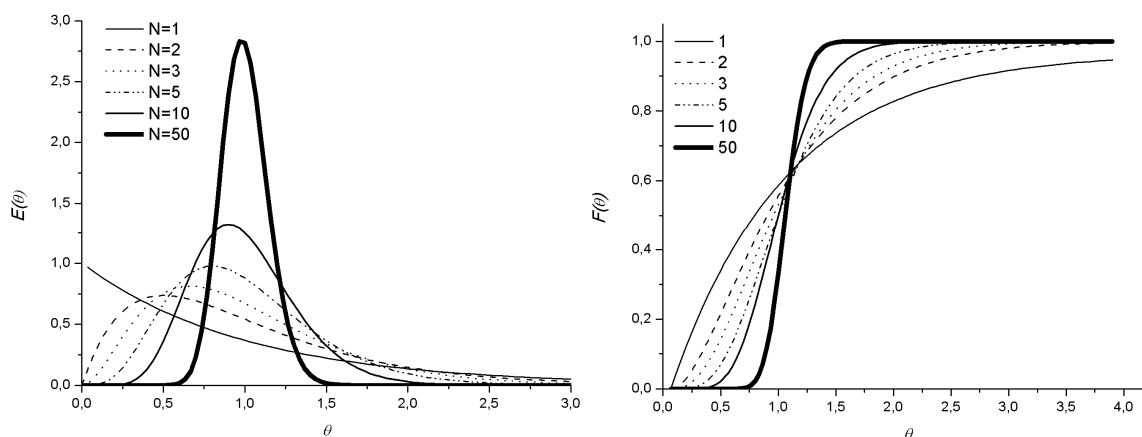


Abbildung 2-27: Verweilzeitverteilung und Verweilzeitsummenkurve in Abhängigkeit von θ für den idealen Rührkessel und ideale Kaskade mit unterschiedliche Kesselzahl.

Modell von Cholette und Cloutier

Das Modell von Cholette und Cloutier ist ein Modell, das sowohl die Kurzschlussströmung als auch das Totvolumen, also die Abweichungen vom idealen Rührkesselreaktor berücksichtigt. Mit Hilfe dieses Modells kann das vollständig ideal vermischte Reaktorvolumen ermittelt werden. Es werden das Verhältnis Kurzschlussströmung zu Gesamtströmung $\frac{\dot{V}_b}{\dot{V}_0}$, das aktive Volumen \dot{V}_a und das Totvolumen \dot{V}_b berücksichtigt.

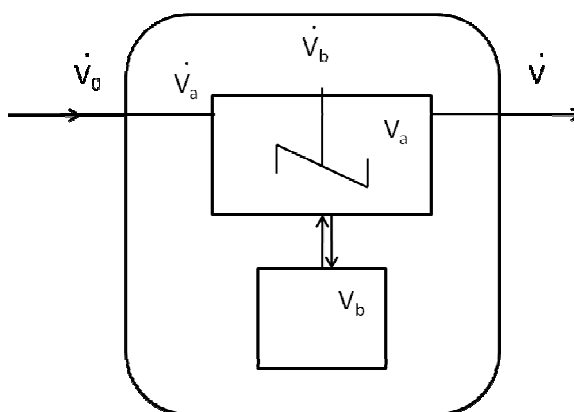


Abbildung 2-28: Rührkessel mit Totzone und Kurzschlussströmung.

Bei diesem Modell wird ein Zusammenhang zwischen der Verweilzeitsummenkurve und der Stoffbilanz abgeleitet, der wie folgt aussieht:

Formel 2-20

$$\dot{V} = \dot{V}_a + \dot{V}_b$$

Formel 2-21

$$V = V_a + V_b$$

Formel 2-22

$$V_a \frac{dc_a(t)}{dt} = \dot{V}_a c_0 - \dot{V}_a c_a(t)$$

Nach Integration ergibt sich:

Formel 2-23

$$\frac{c_a(t)}{c_0} = 1 - \exp\left(\frac{-\dot{V}_a \cdot t}{V_a}\right)$$

Für den Stoffstrom am Reaktorausgang gilt folgender Zusammenhang:

Formel 2-24

$$\dot{V}_0 \cdot c(t) = \dot{V}_b \cdot c_0 + \dot{V}_a \cdot c_a(t).$$

Durch Einsetzen von Formel 2-24 in Formel 2-23 entsteht folgende Beziehung:

Formel 2-25

$$F = \frac{\dot{V}_a}{\dot{V}_0} \cdot \left[1 - e^{-\frac{\dot{V}_a \cdot t}{V_a}} \right] + \frac{\dot{V}_b}{\dot{V}_0}$$

Unter Berücksichtigung der folgenden Beziehungen:

$$\theta = \frac{t}{\tau}, \quad \tau = \frac{V}{\dot{V}_0}, \quad V = V_a + V_b,$$

sowie Substitution in Formel 2-25 ergibt sich folgende Gleichung:

Formel 2-26

$$F = 1 - \frac{\dot{V}_a}{\dot{V}_0} \cdot e^{-\left(\frac{\dot{V}_a \cdot V}{\dot{V}_0 \cdot V_a} \theta\right)}$$

$$1 - F = \frac{\dot{V}_a}{\dot{V}_0} \cdot e^{\left(-\frac{\dot{V}_a}{\dot{V}_0} \cdot \frac{V}{V_a}\right)}$$

Nach dem Logarithmieren von Formel 2-27 lässt sich diese in eine Geradengleichung überführen.

$$\ln(1 - F) = \ln\left(\frac{\dot{V}_a}{\dot{V}_0}\right) - \left(\frac{\dot{V}_a}{\dot{V}_0} \cdot \frac{V}{V_a}\right)$$

Aus dem Ordinatenabschnitt kann das aktive Volumen ermittelt werden und aus der Steigung das Verhältnis aus aktivem Volumen zum Gesamtvolumen. Dieses Modell ist besonders geeignet zur Berücksichtigung der Einflüsse von Rührertyp, Rührdrehzahl, Einbauten und der geeigneten Anordnung [Baerns, 2005].

2.2.3. Bestimmung des Verweilzeitverhaltens unter nah- und überkritischen Bedingungen

Es gibt prinzipiell drei verschiedene Methoden zur Ermittlung des Verweilzeitverhaltens in nah- und überkritischem Wasser. Bei der ersten Methode wird ein „ähnliches System“ unter gemäßigten Bedingungen untersucht. Diese Vorgehensweise erweist sich jedoch aufgrund der ungewöhnlichen physikalischen und chemischen Eigenschaften von Wasser unter nah- und überkritischem Wasser als äußerst schwierig. Ein ähnliches System mit diesen Eigenschaften unter gemäßigtem Druck und Temperatur zu finden ist diffizil. Eine andere Möglichkeit ist die Bestimmung des Verweilzeitverhaltens unter hohem Druck und Temperatur, wobei das Verweilzeitspektrum erst unter abgekühlten Bedingungen und bei Normaldruck erfolgt. Bei den experimentellen Untersuchungen wird meist K_2CO_3 und $NaHCO_3$ als Markierungssubstanz verwendet. Der Na^+ - und K^+ -Gehalt wird mittels Ionenchromatographie ermittelt. Das Verweilzeitspektrum wird meistens mittels Verdrängungsmarkierung bestimmt. Ein Vergleich der Verweilzeitspektren zeigt, dass die Verwendung von Salztracern zu gleichen Ergebnisse führt wie die Verweilzeitmessungen mit der Markierungssubstanz Phenol. Dieses Verfahren kann jedoch fehlerbehaftet sein, da das Verweilzeitspektrum durch das Verweilzeitverhalten zum Beispiel im Kühler beeinflusst werden kann [Kruse, 2008, b]. Am wünschenswertesten ist

die Messung des Verweilzeitspektrums direkt nach dem Reaktor bei hohen Drücken und Temperaturen. Bei dieser Untersuchungsmethode wird zum Beispiel der Farbstoff Rhodamin B oder Phenol als Markierungssubstanz verwendet, da diese unter diesen Reaktionsbedingungen stabil sind. Die Ermittlung der Konzentration des Tracers erfolgt mittels eines UV-Vis-Spektrometers. Hierzu verfügt der Reaktor über ein Saphirfenster, so dass die direkte Konzentrationsbestimmung möglich ist. Bei diesem Aufbau ist die Bestimmung des Verweilzeitverhaltens mittels Stoß- und Verdrängungsmarkierung durchführbar [Kruse, 2002].

2.2.4. Umsatz, Selektivität und Ausbeute

Für die Auswertung der Messergebnisse sind Umsatz, Selektivität und Ausbeute relevant. Der Umsatz X ist definiert als der Quotienten aus der Differenz von Anfangs- und Endkonzentration c_i und der Anfangskonzentration $c_{i,0}$. Es handelt sich dabei um eine dimensionslose Größe, die nach folgender Formel 2-29 berechnet wird:

Formel 2-29

$$X = \frac{c_{i,0} - c_i}{c_{i,0}}$$

Die Ausbeute Y ist die gebildete Menge eines Produktes bezogen auf die eingesetzte Menge an Edukt.

Formel 2-30

$$Y = \frac{V_i}{V_j} \cdot \frac{c_j - c_{j,0}}{c_{i,0}}$$

Die Selektivität S ist der Quotient aus der Menge des gebildeten Produktes und der umgesetzten Menge eines Eduktes:

Formel 2-31

$$S = \frac{V_i}{V_j} \cdot \frac{c_j - c_{j,0}}{c_{i,0} - c_i}$$

Durch Umstellen von Formel 2-31 und Substitution in Formel 2-32 kann die Ausbeute auch in Abhängigkeit der Selektivität und des Umsatzes dargestellt werden.

Formel 2-32

$$A = S \cdot U$$

2.2.5. Kohlenstoffwiederfindung

Die Kohlenstoffwiederfindung wird auch TRC genannt. TRC steht für total recovered carbon. Der TRC-Wert gibt an, wie viel Prozent an Kohlenstoff quantitativ aus dem Edukt im Produkt bzw. im Nebenprodukt vorhanden sind. Die Größe $c_{i,0}$ berücksichtigt die Anfangskonzentration an Edukt, c_j die Produktkonzentration, C_i die Anzahl der Kohlenstoffatome in Edukt i und C_j die Anzahl der Kohlenstoffatome in Produkt j.

Formel 2-33

$$TRC / \% = 100 \cdot \sum_0^j \frac{c_j}{c_{i,0}} \cdot \frac{C_j}{C_i}$$

2.2.6. Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit

Den Einfluss der Temperatur auf die Geschwindigkeitskonstante wird oft mit Hilfe der Arrhenius-Gleichung beschrieben:

Formel 2-34

$$\ln k = \ln k_0 - \frac{E_A}{RT}$$

Zur Bestimmung der Aktivierungsenergie E_A muss sowohl die Ordnung der Reaktion als auch die entsprechenden Geschwindigkeitskonstanten bei verschiedenen Temperaturen ermittelt werden [Wedler, 1987].

Durch Auftragen des natürlichen Logarithmus gegen die absolute reziproke Temperatur (T^{-1}) kann über den Schnittpunkt der Geraden mit der Ordinate der präexponentielle Faktor k_0 und aus der Steigung der Geraden die Aktivierungsenergie bestimmt werden (Formel 2-34).

2.2.7. Druckabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit

Viele Reaktionen können mit Hilfe der Theorie des aktivierten Komplexes erklärt werden. Es handelt sich um eine statistische Theorie die auf der Eyring-Gleichung (Formel 2-35) basiert.

Formel 2-35

$$k_2 = \kappa \frac{k_B \cdot T}{h} \bar{K}$$

Die Größe \bar{K} ist eine Gleichgewichtskonstante, die den Freiheitsgrad des aktivierten Komplexes nicht berücksichtigt [Atkins, 2001], k_B ist die Boltzmann-Konstante und h ist das Plancksche Wirkungsquantum. κ ist der Transmissionskoeffizient, der in den meisten Fällen einen Wert von eins hat [Atkins, 2001].

Neben der statistischen Theorie des aktivierten Komplexes kann diese Theorie auch thermodynamisch beschrieben werden. Hierzu wird von einem Gleichgewicht zwischen den Reaktanten und dem aktivierten Komplex ausgegangen. Dieser zerfällt irreversibel zu den Produkten C und D. Das Reaktionsschema ist in Abbildung 2-29 dargestellt [Atkins, 2001].

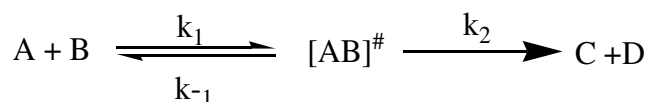


Abbildung 2-29: Reaktionsschema nach der Theorie des aktivierten Komplexes.

Die Beschreibung der Temperaturabhängigkeit einer chemischen Reaktion erfolgt durch die Aktivierungsenergie, die Druckabhängigkeit über das Aktivierungsvolumen.

Unter Berücksichtigung von Formel 2-35 aus der Thermodynamik:

Formel 2-36

$$\Delta G^\# = -RT \ln \bar{K}$$

kann die Geschwindigkeitskonstante k_2 in Abhängigkeit der freien Aktivierungsenthalpie $\Delta G^\#$ ausgedrückt werden [Atkins, 2001].

Formel 2-37

$$k_2 = \frac{k_B}{h} \cdot T \cdot \exp\left(\frac{-\Delta G^\#}{RT}\right)$$

Die Beschreibung der Druckabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante erfolgt über das Aktivierungsvolumen $\Delta V^\#$. Formel 2-38 kann durch Umformen und Ableiten von Formel 2-37 nach dem Druck p sowie Substitution erhalten werden [Savage, 2002].

Formel 2-38

$$\left(\frac{d \ln k_2}{d p} \right)_T = (1 - n) \cdot \kappa_T - \frac{\Delta V^\#}{RT}$$

Die Größe κ_T beschreibt die isotherme Kompressibilität. Das Aktivierungsvolumen $\Delta V^\#$ berechnet sich aus der Differenz des partiellen molaren Volumens des Übergangszustandes und der Reaktanten [Savage, 2002]:

Formel 2-39

$$\Delta V^\# = V^\# - \sum V_R$$

Für Reaktionen erster Ordnung fällt der linke Term in Gleichung (Formel 2-39) weg und es ergibt sich die folgende Beziehung:

Formel 2-40

$$\left(\frac{d \ln k_2}{d p} \right)_T = -\frac{\Delta V^\#}{RT}$$

Das Aktivierungsvolumen $\Delta V^\#$ kann auch durch eine Summe aus intrinsischem Aktivierungsvolumen $\Delta V^\#_{\text{int.}}$ und solvensspezifischem Aktivierungsvolumen $\Delta V^\#_{\text{solv.}}$ beschrieben werden [Savage, 2002]:

Formel 2-41

$$\Delta V^\# = \Delta V^\#_{\text{int.}} + \Delta V^\#_{\text{solv.}}$$

Das reaktionsspezifische (intrinsische) Aktivierungsvolumen $\Delta V^\#_{\text{int.}}$ ist oft klein und sagt etwas über das Größenverhältnis zwischen aktiviertem Komplex und Reaktanten aus, die aufgrund unterschiedlicher Bindungswinkel und -abstände entstehen [Savage, 1995]. Zum Beispiel beträgt $\Delta V^\#_{\text{int.}}$ für die Bindungsspaltung einer Kohlenstoff-Kohlenstoffbindung -20 mL mol^{-1} [Kruse, 2007, a]. Das solvensspezifische Aktivierungsvolumen $\Delta V^\#_{\text{solv.}}$ berücksichtigt elektrostatische und andere Lösungseffekte [Savage, 1995].

In überkritischen Fluiden ist das solvensspezifische Aktivierungsvolumen aufgrund der hohen Kompressibilität sehr hoch [Savage, 1995].

2.3. Dehydratisierung von Polyolen in nah- und überkritischem Wasser

Das Ionenprodukt von Wasser bzw. die Dissoziationskonstante (K_w) ist in der Nähe des kritischen Punktes um drei Größenordnungen größer als unter Standardbedingungen. Durch die große Eigendissoziation des Wassers unter nahkritischen Bedingungen im Vergleich zu Standardbedingungen (1 atm, 25 °C) verlaufen Dehydratisierungen oft ohne Zusatz oder nur mit katalytischen Mengen an Mineralsäuren hinreichend schnell.

Die Umsetzung von *tert*-Butylalkohol zu Isobutylen erfolgt unter nahkritischen Bedingungen bei 250 °C im Vergleich zur Reaktion unter Standardbedingungen unter denen keine Umsetzung stattfindet. Bei 380 °C und 25 MPa kann *tert*-Butylalkohol nahezu vollständig mit einer Selektivität größer als 90 % umgesetzt ($X=93 \%$) werden [Henk, 2004]. Die Reaktion verläuft auch ohne Zusatz von Säuren und Basen. Die Zugabe von Schwefelsäure oder Natronlauge erhöht die Reaktionsgeschwindigkeit [Antal, 1994; Antal, 1997].

Ethanol kann zu Ethen bei 384 °C, 34,5 MPa dehydratisiert werden und unter Zugabe von 1000 ppm (g g^{-1}) H_2SO_4 ($X=30 \%$, $S=90 \%$). Der positive Einfluss von Schwefelsäure führt zu

einem Umsatz von 75% und einer Selektivität bzgl. Ethen größer als 90 % (1000 ppm (g g^{-1}) H_2SO_4 , 375°C und 34,5 MPa) [Narayan, 1990].

Magnesiumsulfat hat bei 380 °C und 36 MPa einen positiven Einfluss auf die Dehydratisierung von 2-Propanol zu Propen ($X=70$ %, $S > 90$ %) [Henk, 2004].

Bei der Dehydratisierung von *n*-Butanol entsteht 1-Buten, 2-Buten und 2-Butanol bei 380 °C und 33 MPa ($X= 4$ %, S (Olefin) > 90 %) [Henk, 2004].

Iso-Butanol wird bei 410 °C und 40 MPa nach Zugabe von 400 ppm (g g^{-1}) MgSO_4 ($X= 30$ %, $S > 90$ %) zu Isobuten umgesetzt [Henk, 2004].

Die Dehydratisierung von anderen Alkoholen, wie Cyclohexanol [Crittendon, 1994; Kuhlmann, 1994], 2-Methylcyclohexanol [Kuhlmann, 1994], und 2-Phenylethanol [Diminnie, 1995] wurde ebenfalls unter nahkritischen Bedingungen untersucht.

Die Zugabe von verschiedenen Mineralsäuren, Essigsäure und Salzen, wie zum Beispiel Nickel-, Kupfer und Zinksulfat führten zu einer Umsatzsteigerung und konnte in einigen Fällen auch das Selektivitätsverhalten beeinflussen [Bicker, 2005].

Die Dehydratisierung von Ethylenglykol zu Acetaldehyd (360 °C und 34 MPa) unter Zugabe von 20 mmol L^{-1} H_2SO_4 führte zu einem Umsatz von 78 % und einer Selektivität bzgl. des Acetaldehyds von 77 % [Ott, 2005].

Beste Ergebnisse bei der Umsetzung von 1,2-Propandiol ($X=33$ %, $S=58$ % bei 320 °C und 34 MPa) bzw. 1,3-Propandiol ($X=78$ %, $S=100\%$ bei 360 °C und 34 MPa) zu Propionaldehyd wurde nach Zugabe von 3200 ppm (g g^{-1}) ZnSO_4 erreicht [Ott, 2005].

1,2-Butandiol kann bei 340 °C und 34 MPa mit vollständigem Umsatz zu *n*-Butyraldehyd umgesetzt werden und einer Selektivität von 70 % [Ott, 2005].

Die besten Ergebnisse für die Dehydratisierung von Glycerol zu Acrolein konnten bei einer Temperatur von 360 °C, 34 MPa und nach Zugabe von 791 ppm (g g^{-1}) ZnSO_4 erreicht werden [Ott, 2005].

Cyclische Produkte wie Tetrahydrofuran entstehen bei der Umsetzung von 1,4-Butandiol bei 360 °C und 34 MPa ($X=90$ %, $S= 67$ %) [Ott, 2005].

Nach der Dehydratisierung von 1,5-Pentandiol bei 350 °C, 25 MPa unter Zugabe von 10 % (g g^{-1}) Essigsäure entsteht Tetrahydropyran mit einem Umsatz von 54 % und einer Selektivität von 63 % [Jung, 2005].

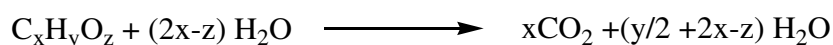
Das aus nachwachsenden Rohstoffen gewonnene meso-Erythritol wird zum 1,4-Anhydroerythritol umgesetzt bei 360 °C, 34 MPa und nach Zugabe von 4000 ppm (g g^{-1}) ZnSO_4 ($X=100$ %, $S=69$) [Ott, 2005].

Aus bisherigen Arbeiten ist jedoch nicht bestimmbar, ob die Umsatzsteigerung bei Zusatz von Zinksulfat auf einer katalytischen Aktivierung durch temporäre Komplexbildung durch das

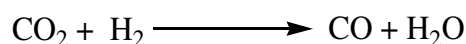
Zink, wie bereits in früheren Arbeiten auf dem Gebiet der Dehydratisierung von Polyolen beschrieben beruht, oder durch einen pH-Effekt des Zinksulfats verursacht wird [Richter, 2002; Hirth, 2003; Dai, 2004; Ott, 2006].

Säurekatalysierte pinakolähnliche Umlagerungen wurden für einen Temperaturbereich von 20 - 450 °C untersucht. Die Umsetzung von Pinakol zu *tert*-Butylmethyleketon verläuft vollständig [Kuhlmann, 1994; Ikushima, 1999; Ikushima, 2000].

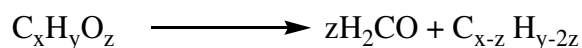
Während der Dehydratisierung von Alkoholen können Nebenreaktionen wie das Dampf-Reformieren (Formel 2-42), die Wasser-Gas-Shift-Reaktion (Formel 2-43) und Fragmentierungsreaktionen (Formel 2-44) auftreten.



Formel 2-42: Reaktionsgleichung zum Dampf-Reformieren .



Formel 2-43: Wasser-Gas-Shift-Reaktion.



Formel 2-44: Reaktionsgleichung zur Fragmentierung.

Durch Dampf-Reformieren entstehen die entsprechenden Folge- und Hydrierprodukte.

Die Dehydratisierungsreaktionen verlaufen bevorzugt unter ionischen Bedingungen ab, folglich im nahkritischen Bereich ($p > p_c$, $T < T_c$). Ein radikalischer Mechanismus wird vor allem im überkritischen Gebiet, also bei $p > p_c$, $T > T_c$, favorisiert. Dieses Verhalten kann darauf zurückgeführt werden, dass unter nahkritischen Bedingungen für hohe Drücke hohe Dielektrizitätskonstanten existieren und somit eine bessere Stabilisierung der Intermediate erfolgt [Bühler, 2000].

2.3.1. 2,3-Butandiol zu 2-Butanon und Isobutyraldehyd

Di-, Tri- und Polyole sind sowohl durch Bio- als auch durch Chemokatalyse aus Biomasse zugänglich.

Ein möglicher Veredelungsweg dieser Polyole liegt in der Reduktion ihrer Funktionalität zu technisch wichtigen Zwischenprodukten. Benachbarte Hydroxygruppen lassen sich über eine Eliminierungen oder pinakolartige Umlagerung zu den entsprechenden Ketonen oder Aldehyden dehydratisieren [Claus, 2006]. 2-Butanon ist ein viel versprechendes Kraftstoffadditiv [Syu, 2001]. 2,3-Butandiol kommt in drei Stereoisomeren vor, die biochemisch voneinander isoliert werden können; die beiden Enantiomere (*R,R*)- und (*S,S*)-2,3-Butandiol sowie eine *meso*-Form.

Der Reaktionsmechanismus ist in Abbildung 2-30 dargestellt. Bei der säurekatalysierten Dehydratisierung von 2,3-Butandiol **1** wird im ersten Schritt eine der Hydroxylgruppen des 2,3-Butandiols **1** protoniert und nach Wasserabspaltung das sekundäre Carbeniumion erhalten. Im nächsten Schritt wandert die Methylgruppe und über eine pinacolähnlichen Umlagerung entsteht Isobutyraldehyd **2**. Die Alkylwanderung führt zu einer besseren Stabilisierung, da infolgedessen ein tertiäres Carbokation entsteht. Eine weitere Stabilisierung kann durch das freie Elektronenpaar der zweiten Hydroxylgruppe erreicht werden. Ein anderer Reaktionsweg verläuft über einen Hydrid-Shift und führt zur Bildung des 2-Butanons **3**.

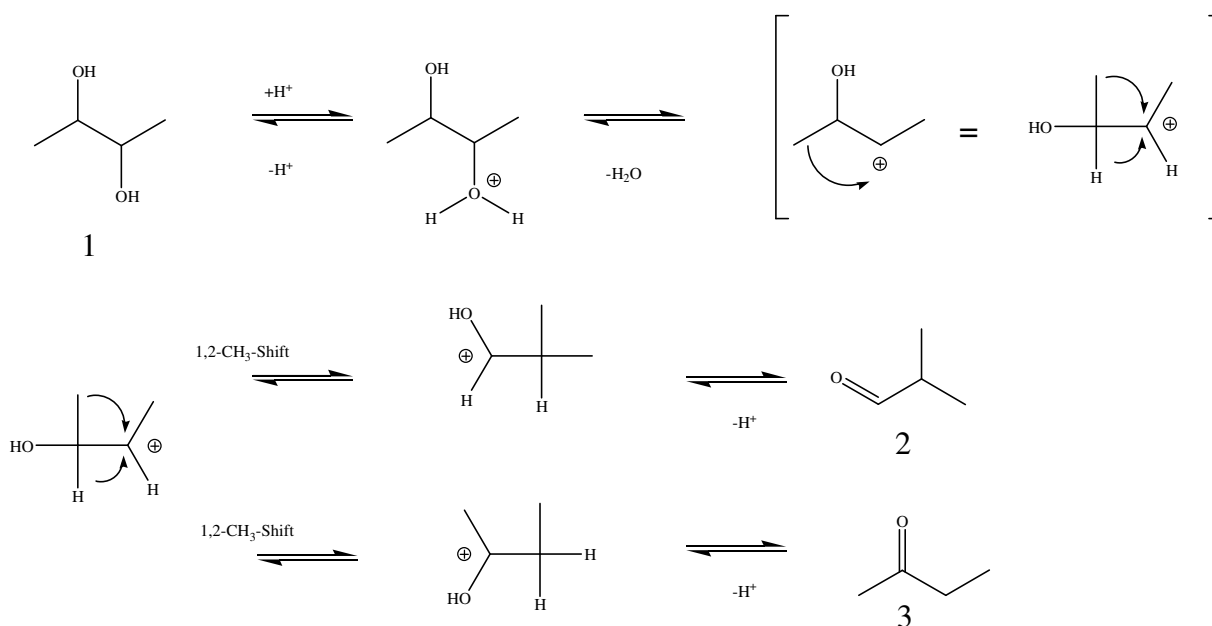


Abbildung 2-30: Reaktionsmechanismus zur Dehydratisierung von 2,3-Butandiol zu 2-Butanon und Isobutyraldehyd.

Die Dehydratisierung von 2,3-Butandiol wurde bereits heterogen und homogen katalysiert untersucht. Bei der heterogenen Katalyse wurden Alumosilicate [Bourns, 1946-1947] und

Nafion-H [Bucsi, 1994] verwendet. Bei der homogen katalysierten Dehydratisierung wurde Schwefelsäure [Neish, 1945, a] oder Phosphorsäure [Alexander, 1951] eingesetzt.

Es wurde bei allen Versuchen 2-Butanon als Hauptprodukt und Isobutyraldehyd sowie dessen Acetal mit 2,3-Butandiols als Nebenprodukt erhalten.

Bourns konnte bei 225 °C über Alumosilicate mit einer Ausbeute von 85 % 2-Butanon erhalten. Bei höheren Temperaturen sank die Ausbeute, bis ab 450 °C nur noch gasförmige Zersetzungsprodukte auftraten [Bourns, 1946-1947]. Bucsi erreichte ebenfalls heterogen katalysiert an Nafion-H Katalysatoren eine Selektivität zu 2-Butanon von 83 % bei fast vollständigem Umsatz, während die Bildung von Isobutyraldehyd fast unterdrückt werden konnte ($S = 3\%$) [Bucsi, 1994]. Neish untersuchte die Kinetik der Dehydratisierung zu 2-Butanon mit Zugabe von 3-20 % Schwefelsäure [Neish, 1945, a]. Unter Destillation mit 85 % iger Phosphorsäure ergeben sich für die racemischen Ausgangsprodukte Selektivitäten von bis zu 99 % bezüglich des 2-Butanons bei ca. 50 % igem Umsatz [Alexander, 1951].

Für die Dehydratisierung von 2,3-Butandiol in Gegenwart von 4,6-18 % Schwefelsäure für einen Temperaturbereich von 138 - 180 °C wurde eine Aktivierungsenergie von 36 kJ mol^{-1} ermittelt [Emerson, 1982].

Die direkte Umsetzung der fermentativ hergestellten 2,3-Butandiollösung zu Methylethylketon wurde heterogenkatalysiert an Alumosilikaten in einem Temperaturbereich von 150 -220 °C untersucht [Tran, 1986].

2,3-Butandiol kann biochemisch aus ligninhaltigen Stoffen sowie aus den daraus zugänglichen Kohlehydraten im technischen Maßstab gewonnen werden [Syu, 2001]. Auch Glycerol kann unter bestimmten Bedingungen in Anwesenheit von Sauerstoff nicht nur zu 1,3-Propandiol sondern auch zu 2,3-Butandiol umgesetzt werden [Biebl, 1998].

2,3-Butandiol kann als umweltverträgliches Lösemittel und als Ausgangsstoff für die Herstellung von Butadien, Kunststoffen und Epoxidharze eingesetzt werden [Syu, 2001]. Die Untersuchung der Dehydratisierung von aus Biomasse zugänglichen Polyolen in nah- und überkritischem Wasser (SCW) ist schon seit längerem Gegenstand der Forschung [Claus, 2006].

2.3.2. 2-Methyl-1,3-Propandiol zu *n*-Butyraldehyd und Isobutyraldehyd

2-Methyl-1,3-Propandiol kann aus Propylenoxid gewonnen werden. Im ersten Schritt wird das Propylenoxid zum 2-Propen-ol isomerisiert. Anschließend entsteht mittels Hydroformulierung 4-Hydroxybutanal und 3-Hydroxy-2-methylpropanal. Nach Reduktion mit Wasserstoff wird

1,4-Butandiol und 2-Methyl-1,3-Propandiol erhalten. Dies stellt eine Alternative zur herkömmlichen 1,4-Butandiol synthese nach dem Reppe-Verfahren dar. 3-Methyl-1,3-Propandiol wird überwiegend als Duftstoffzusatz für Lotionen und Parfüme in der Kosmetikindustrie verwendet.

Bei der säurekatalysierten Dehydratisierung von 2-Methyl-1,3-Propandiol wird im ersten Schritt eine der Hydroxylgruppen protoniert und Wasser abgespalten (Abbildung 2-31). Es entsteht ein endständiges primäres Carbeniumionen, das aufgrund des fehlenden +I-Effektes und der nicht vorhandenen Hyperkonjugation thermodynamisch nicht begünstigt ist. Eine Stabilisierung erfolgt durch Methylwanderung (pinakolähnliche Umlagerung) oder durch Hydridwanderung. Infolgedessen entsteht das stabilere sekundäre Carbeniumion bzw. über die pinakolähnliche Umlagerung das *n*-Butyraldehyd 6. Mittels Hydrid-Shift entsteht das Isobutyraldehyd 5.

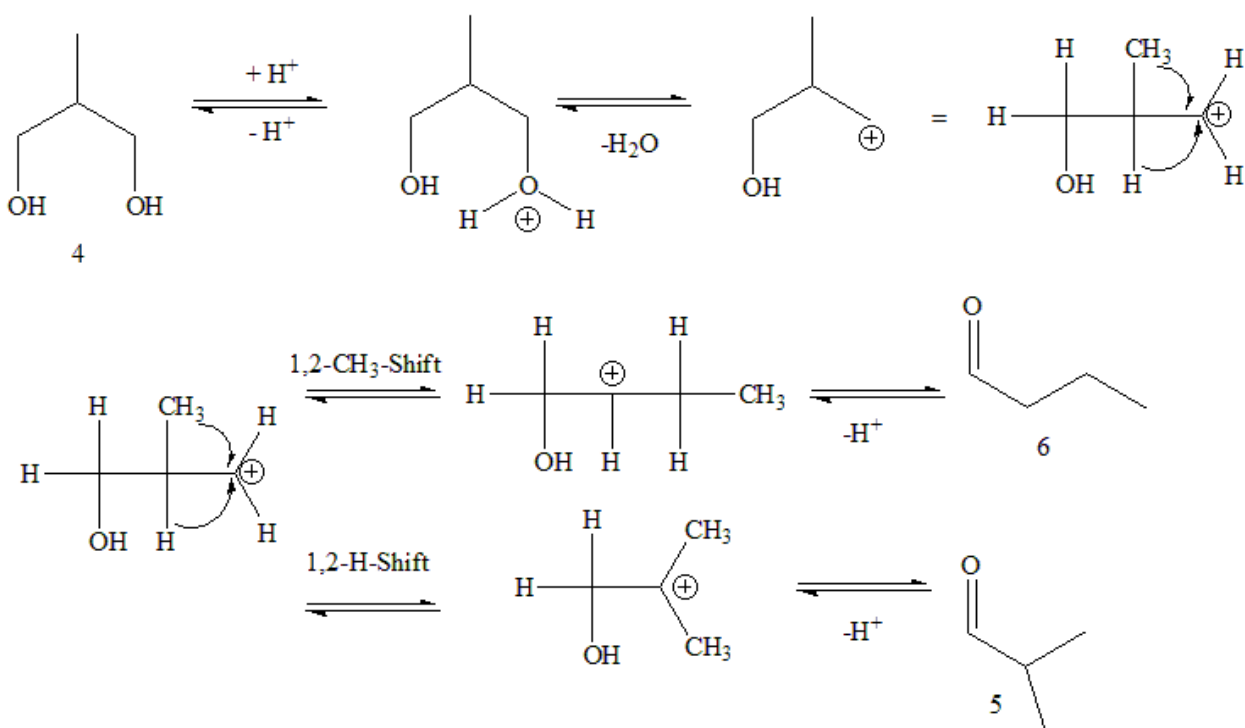


Abbildung 2-31: Reaktionsmechanismus zur Dehydratisierung von 2-Methyl-1,3-Propandiol.

Der Einfluss von CeO_2 auf die Dehydratisierung von 2-Methyl-1,3-Propandiol wurde in einem Temperaturbereich von 325 - 425 °C untersucht. Es konnte festgestellt werden, dass 1,3-Propandiole mit einer Alkylgruppe am zweiten Kohlenstoff weniger reaktiv sind als die unsubstituierten 1,3-Diole [Sato, 2004]. Die verminderte Reaktivität kann wahrscheinlich auf die zusätzliche sterische Hinderung der Methylgruppe zurückgeführt werden. Der maximale Umsatz von 85 % wurde bei einer Temperatur von 425 °C erreicht. Als Produkte entstanden

2-Methyl-2-propenol ($S=36\%$), 2-Methylpropanal ($S=17\%$), 2-Methylpropanol ($S=11,4\%$), 1-Propanol ($S=17\%$) und Propanal ($S=13\%$)[Sato, 2004].

Die Dehydratisierung von 2-Methyl-1,3-Propanediol in nah- und überkritischem Wasser ist in der Literatur bis dato nicht beschrieben worden.

2.3.3. 1,2,4-Butantriol zu 2-Hydroxy- und 3-Hydroxytetrahydrofuran

Bei der Dehydratisierung von Diolen mit benachbarten Hydroxylgruppen, wie zum Beispiel 1,2-Butandiol entsteht das entsprechenden Aldehyd beziehungsweise das Keton. Im Gegensatz hierzu führt die Umsetzung von Polyolen mit Hydroxylgruppen in 1,4-Stellung wie zum Beispiel beim 1,4-Butandiol zu den entsprechenden Tetrahydrofuran-derivaten [Vogel, 2007]. Bei der Dehydratisierung von 1,2,4-Butantriol entsteht 2-Hydroxy- und 3-Hydroxytetrahydrofuran. Die kommerzielle Synthese erfolgt durch Reduktion des Apfelsäureesters mittels NaBH_4 . Nachteilig an diesem Verfahren ist jedoch, dass pro Tonne 1,2,4-Butantriol mehrere Tonnen an Borat als Nebenprodukt entstehen [Monteith, 1998]. 1,2,4-Butantriol ist durch katalytische Hydrierung von Apfelsäureestern an einem kupferhaltigen Katalysator (Cu-Cr, Cu-Al, Ru-Re) bei 60 -160 °C und 20-35 MPa zugänglich. Die Ausbeute bezüglich des 1,2,4-Butantriol beträgt bei diesem Verfahren 60-80 % [Monteith, 1998].

Eine Alternative zu den kommerziellen Verfahren ist die Synthese aus nachwachsenden Rohstoffen. Aus D-Xylose und L-Arabinose kann mikrobiologisch durch Zugabe der Enzyme in mehreren Schritten D-Xylose Dehydrogenase (*Pseudomonas Fragi*), L-Arabinose Dehydrogenase (*Pseudomonas Fragi*), L-Arabinonat Dehydratase (*Escherichia coli*), D-Xylonat Dehydratase (*Pseudomonas Fragi*), Benzoylformate Decarboxylase (*Pseudomonas Puttida*) und Dehydrogenase (*Escherichia coli*) 1,2,4-Butantriol hergestellt werden [Niu, 2003]. D-Xylose und L-Arabinose können aus Zuckerrüben und Mais gewonnen werden. 1,2,4-Butantriol wird zur Herstellung von Wirkstoffen und Nitraten für besondere Sprengstoffe eingesetzt.

Die Bildung der beiden Produkte 3-Hydroxytetrahydrofuran **8** und 2-Hydroxytetrahydrofuran **9** läuft nach folgendem Mechanismus ab (Abbildung 2-32). Im ersten Schritt wird eine der Hydroxylgruppen des 1,2,4-Butantriols **7** protoniert. Die Bildung des Oxoniumions verläuft über ein vorgelagertes Gleichgewicht [Hudson, 1967]. Anschließend, im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt erfolgt konzertiert die Wasserabspaltung und die cyclische Etherbildung der beiden Produkte [Molnar, 1981; Streitwieser, 1986]. Danach wird das Proton wieder abgespalten.

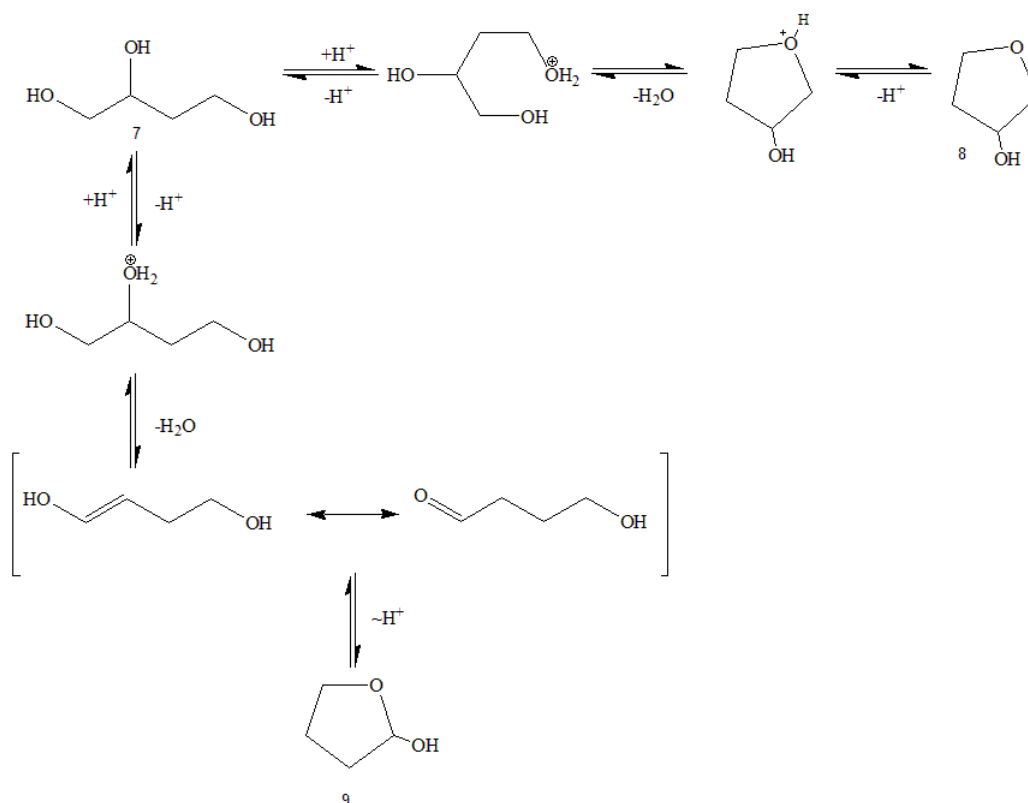


Abbildung 2-32: Reaktionsmechanismus zur Dehydratisierung von 1,2,4-Butantriol.

3-Hydroxytetrahydrofuran ist ein wichtiges Zwischenprodukt bei der Herstellung von Pharmazeutika und Produkten für den landwirtschaftlichen Bedarf.

Kommerziell wird 3-Hydroxytetrahydrofuran bei 165 °C und Atmosphärendruck in Gegenwart eines Carbonates der Alkali- oder Erdalkalimetalle mit einer Ausbeute von 90 % hergestellt [Müller, 1984]. Die Dehydratisierung von 1,2,4-Butantriol unter Zugabe von Salzsäure in einem Temperaturbereich von 90 - 123 °C führt selektiv zur Bildung von 3-Hydroxytetrahydrofuran als Produkt [Hudson 1967]. Bei der Umsetzung von 1,2,4-Butantriol bei 300 °C in nahkritischem Wasser unter Zugabe von Kohlenstoffdioxid wird 3-Hydroxytetrahydrofuran synthetisiert ($Y=72\%$) [Yamaguchi, 2009]. Das zugegebene Kohlenstoffdioxid bildet im Wasser Kohlensäure und führt somit zu einem höheren Umsatz und Ausbeute. Während einer Reaktionszeit von zehn Minuten konnte durch die Zugaben von Kohlenstoffdioxid bei 300 °C und 17,7 MPa die Ausbeute an 3-Hydroxytetrahydrofuran von 3 % auf 11 % erhöht werden. Nach drei Stunden wird eine Ausbeute bzgl. 3-Hydroxytetrahydrofuran von 70 % erreicht [Yamaguchi, 2010].

3. Experimentelles

Dieses Kapitel gliedert sich in drei Teile. Zunächst wird der Versuchsaufbau beschrieben. Danach wird die Versuchsdurchführung näher erläutert. Im letzten Abschnitt wird auf die Analytik eingegangen.

3.1. Übersicht der konstruierten und verwendeten Hochdruckanlagen

3.1.1. Kontinuierliche Hochdruckanlage/ Miniplant

Die Versuche werden in einer in Abbildung 3-1 dargestellten und im Folgenden beschriebenen Anlage durchgeführt:

Mit Hilfe von HPLC-Pumpen (Kontron®, Pumpenkopf 10 mL) wird die homogene Reaktionslösung aus einem Vorratsbehälter in die Vorheizung und anschließend in den Reaktor gefördert. Die Vorheizung mit einem Volumen von $2,2 \text{ cm}^3$ (Edelstahl, Werkstoffnummer 1.4571) wird bei einer Temperatur von 150°C betrieben. In Vorversuchen konnte geklärt werden, dass bei dieser Temperatur noch keine Reaktion stattfindet. Die Reaktoreinheit besteht aus einem elektrisch beheizten kontinuierlichen Rührkesselreaktor (Inconel® 625, Werkstoffnummer 2.4856, bzw. Edelstahl, Werkstoffnummer 1.4571), der in einen Aluminiumblock eingelassen ist. Dieser wird mittels 5 Heizpatronen mit jeweils 400 W elektrisch beheizt. Die Temperaturregelung erfolgte über einen Eurotherm®-Regler mit zwei NiCrNi-Thermoelementen, von denen eines die Temperatur der Lösung im Reaktor misst. Ein zweites Thermoelement befindet sich im äußeren Edelstahlblock. Um Messungen über einen größeren Verweilzeitbereich durchführen zu können, werden zwei Rührküessel mit unterschiedlichen Reaktorvolumina verwendet. Das Volumen des Rührkesselreaktors aus Inconel beträgt 5 cm^3 und des zweiten 70 cm^3 . Als geeignetes Dichtmaterial wird eine Graphitdichtung ($\varnothing_a 53 \text{ mm}$, $\varnothing_i 47 \text{ mm}$ für 70 cm^3 und $\varnothing_a 30 \text{ mm}$, $\varnothing_i 24 \text{ mm}$) gewählt, da diese unter den Reaktionsbedingungen stabil ist und eine höhere Säurebeständigkeit aufweist. Das Rühren erfolgt durch einen mit Edelstahl (Werkstoffnummer 1.4571) dünn ummantelten Stabmagneten (Al/Ni/Co) und einem Magnetrührer. Zur besseren Durchmischung verfügt der Reaktor über einen Strömungsbrecher.

Nach dem Reaktor wird die Reaktionslösung in einem Wärmetauscher auf 7°C abgekühlt und über ein Überströmventil auf Umgebungsdruck entspannt. Das Produktgemisch wird in einem

gekühlten Probengefäß aufgefangen. Um eventuell auftretende feste Reaktionsprodukte abzutrennen, ist hinter dem Wärmetauscher (Edelstahl, Werkstoffnummer 1.4571) ein Filter (90 µm) angebracht. Zur Kontrolle und Sicherheit kann der vorherrschende Druck vor und nach dem Filter am Manometer abgelesen werden.

Es ergibt sich ein über die Fördermenge der Pumpe einstellbares Verweilzeitfenster im Reaktor von 15 bis 180 s (Reaktor aus Inconel) und von 120 bis 1000 s (Reaktor aus Edelstahl). Beide Reaktoren können bei einer maximalen Temperatur von 400 °C und einem maximalen Druck von 400 bar betrieben werden.

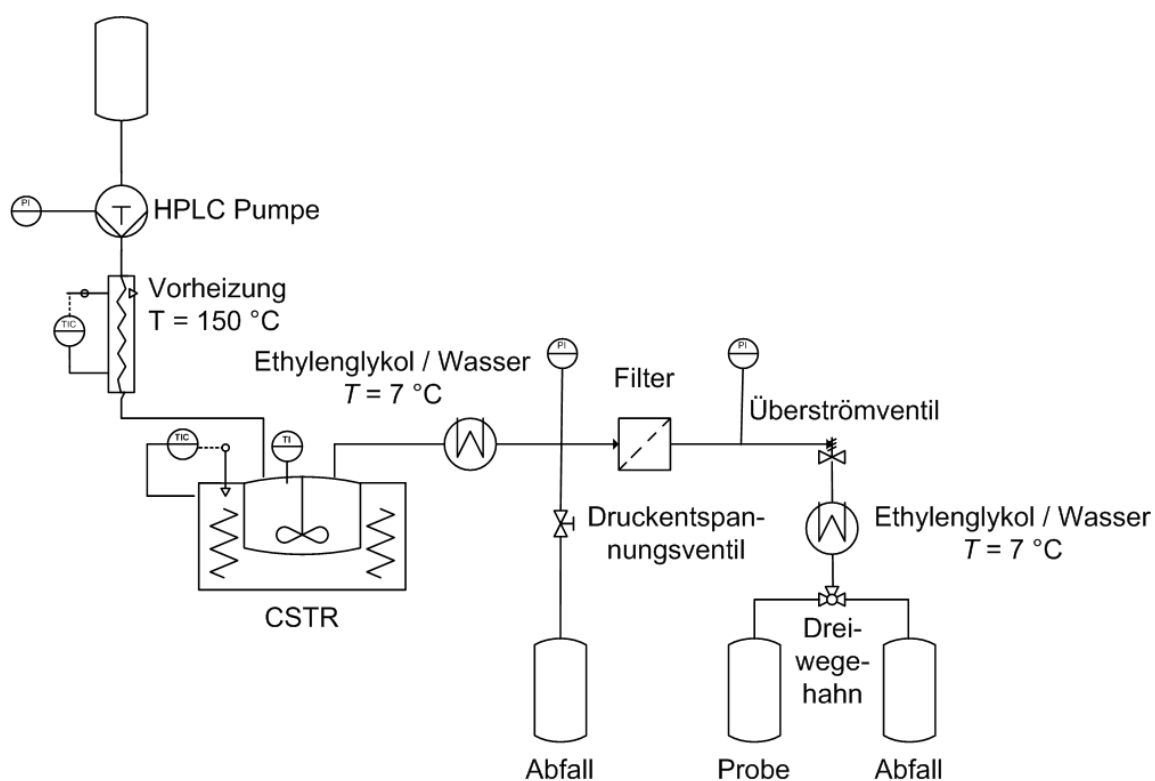


Abbildung 3-1: Fließschema der kontinuierlichen CSTR-Hochdruckanlage.

3.1.2. Kontinuierliche Strömungsrohr-Hochdruckanlage / Korrosionsanlage

Die Dehydratisierungsversuche von *rac-meso*-2,3-Butandiol für einen Temperaturbereich von 400 - 500 °C wurden in einem Strömungsrohrreaktor durchgeführt, welcher in einer Hochdruckanlage integriert ist (Abbildung 3-2). Die homogene Reaktionslösung wird mit einer Hochdruckmembranpumpe (Orlita®, MHS 15/5) aus dem Vorratsbehälter mit einem Vordruck von ca. 3 bar in den Vorreaktor und in den anderen Reaktor gefördert. Der Vorheizer dient zum Temperieren der Reaktionslösung auf 150 °C. Der verwendete Experimentelles

Strömungsrohrreaktor (Inconel[®]625, Werkstoffnummer 2.4856) besteht aus einer Nickelbasislegierung und besitzt ein Volumen von 250 mL. Der Reaktor wird elektrisch über eine Heizwendel beheizt. Die Temperaturregelung erfolgt mittels eines Eurotherm[®]-Reglers mit zwei NiCrNi-Thermoelementen. Eines der Thermoelemente misst die Temperatur im Mantel und der andere die Temperatur der Reaktionslösung. Nach dem Austreten der Reaktionslösung wird diese in einem Wärmetauscher mit Wasser auf eine Temperatur von 15 °C gekühlt. Der Druck wird manuell mit einem Überströmventil eingestellt. Die Berstscheibe zwischen dem Kühler und dem Überströmventil dient als Sicherheitsvorkehrung zum Entlasten bei einem eventuellen, schnellen Druckerhöhung.

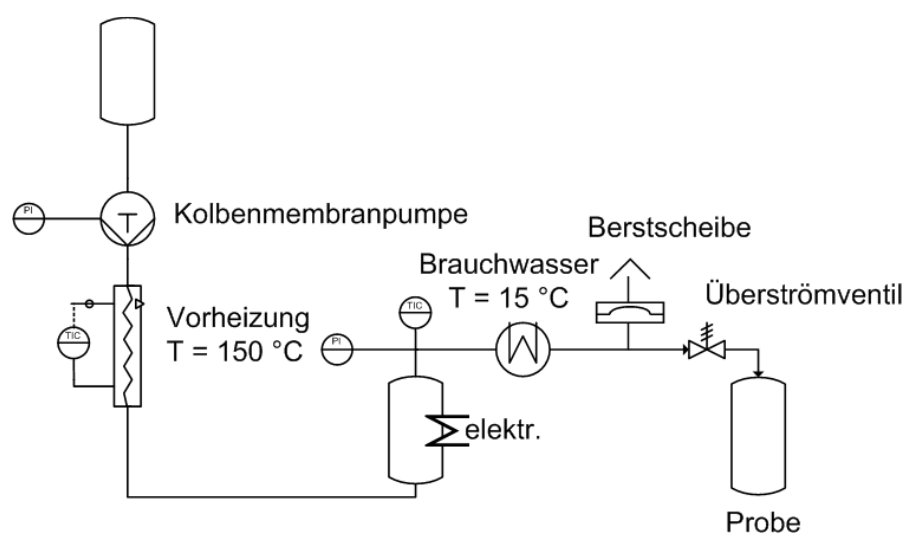


Abbildung 3-2: Fließbild der kontinuierlichen Strömungsrohr-Hochdruckanlage.

3.1.3. Verweilzeitverteilung

Zur Charakterisierung der verwendetenen Rührkessel wurde die Verweilzeitverteilung für zwei verschiedene Rührkessel untersucht. In Tabelle 3-1 sind die geometrischen Maße angegeben.

Tabelle 3-1: Geometrische Maße der untersuchten Rührkessel.

Reaktor	klein	groß
Innendurchmesser /mm	20	40
Reaktorvolumen / cm ³	5	70

Die Verweilzeitverteilung der Rührkessel wird mit Hilfe einer Stoßmarkierung ermittelt. Als Markierungssubstanz wird eine Essigsäurelösung verwendet. Die Bestimmung der Essigsäurekonzentration erfolgt mittels einer Leitfähigkeitselektrode. Zur Kalibrierung der Messzelle werden verschiedene Essigsäurelösungen angesetzt und aus diesen Daten die Kalibrierkurve erstellt. Die Verweilzeitverteilung wird in einem Temperaturbereich zwischen 300 bis 400 °C bei 340 bar für unterschiedliche Volumenströme gemessen. Mit Hilfe eines Rheodyneventils wird der Markierungssubstanz in möglichst kurzer Zeit zugegeben. In einem zeitlich konstanten Abstand von 5-10 Sekunden werden die Leitfähigkeits- und Zeitwerte notiert. Mit Hilfe der Kalibrierkurve kann dann die Essigsäurekonzentration ermittelt werden.

Ein entsprechendes Fließbild zur Bestimmung der Verweilzeitverteilung der Rührkessel ist in Abbildung 3-3 dargestellt.

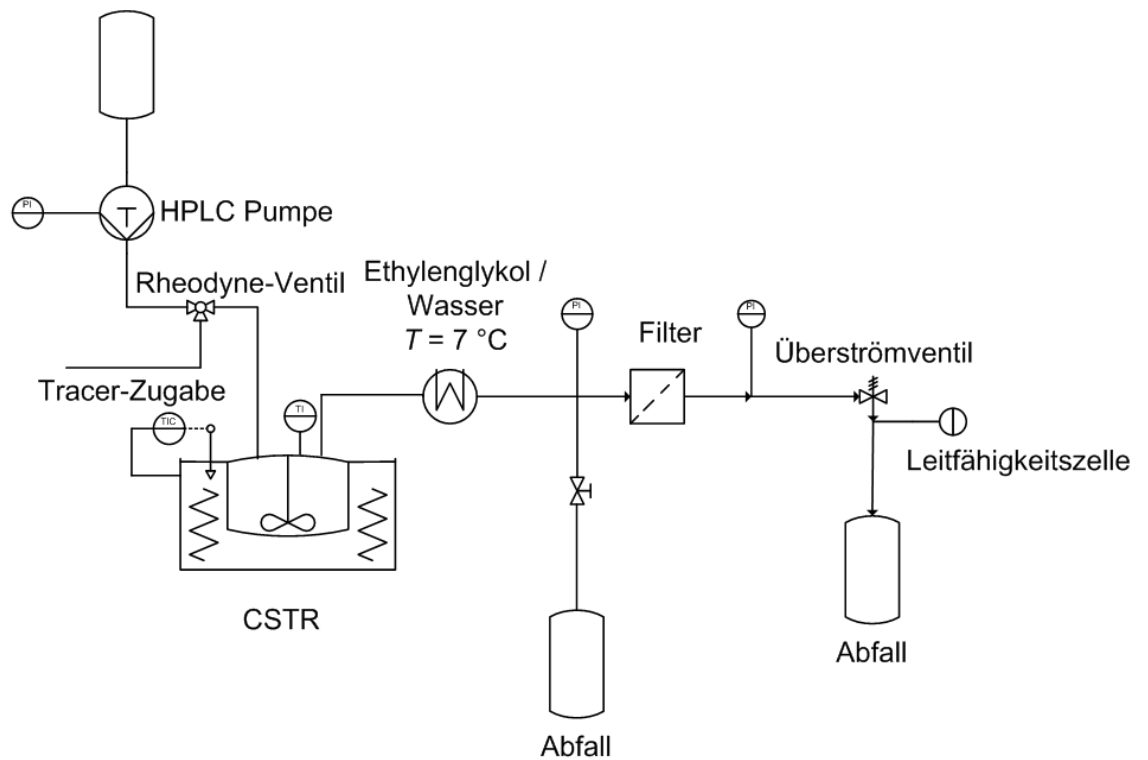


Abbildung 3-3: Fließbild der kontinuierlichen Rührkessel-Apparatur zur Untersuchung des Verweilzeitverhaltens.

Als Ergebnis aus der Stoßmarkierung erhält man die Verweilzeitverteilungsfunktion.

3.1.4. Batchreaktor

Die Stichversuche werden in einem Batchreaktor durchgeführt, der in Abbildung 3-4 zu sehen ist.

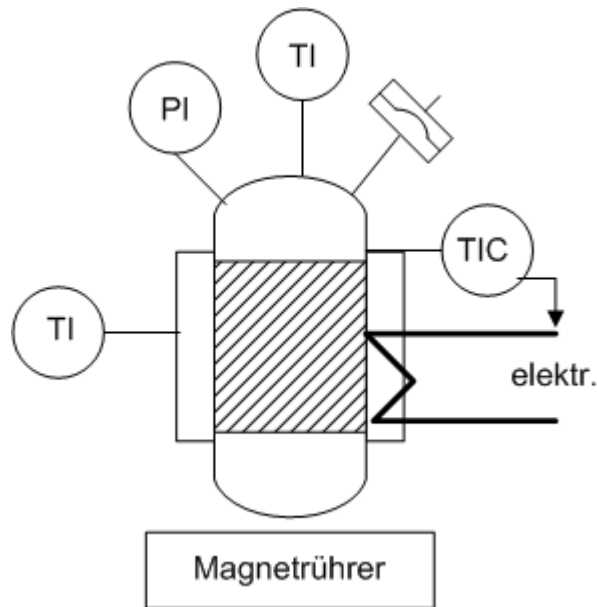


Abbildung 3-4: Fließbild zum verwendeten Batchreaktor.

Als Reaktor wird ein zylinderförmiger Körper (Edelstahl, Werkstoffnummer 1.4571) mit einem Volumen von 30 cm^3 (Durchmesser 3 cm) verwendet. Dieser wird mit Hilfe eines Aluminiumblocks elektrisch mit vier Heizpatronen von jeweils 400 W beheizt. Das Durchmischen erfolgt durch einen mit Edelstahl (Werkstoffnummer 1.4571) dünn ummantelten Stabmagneten (Al/Ni/Co) und einem Magnetrührer. Der Deckel verfügt über drei Anschweisverschraubungen und eine Berstscheibe. Ein NiCrNi-Thermoelement ($r_A = 1,5 \text{ mm}$, $L = 20 \text{ cm}$) wird direkt mit einem Anschluss im Deckel verschraubt, um die Temperatur der Reaktionslösung zu bestimmen. Das zweite Thermoelement misst die Temperatur des Aluminiumblocks. Gemäß der Füllmenge und des Volumens stellt sich in Abhängigkeit der Temperatur bzw. der Dichte ein entsprechender Druck ein. Dieser kann am Manometer abgelesen werden. In diesem Reaktionssystem können Messungen bei einer maximalen Temperatur von 500 °C und maximalem Druck von 450 bar durchgeführt werden.

3.2. Durchführung der Dehydratisierungsversuche

3.2.1. Ansetzen der Reaktionslösung

In einem Vorratsgefäß (1 L bzw. 2 L) wird die Eduktlösung (2,3-Butandiol, 1,2,4-Butantriol, 2-Methyl-1,3-Propandiol) mit einer Konzentration von 0,5 % (g g⁻¹) angesetzt. Die entsprechende Menge an Reaktant wird eingewogen und anschließend zur Hälfte mit deionisiertem Wasser aufgefüllt, um das Edukt zu lösen. Die gewünschte Säuremenge wird mittels einer Messpipette zugegeben und im Falle des Salzes wird die gewünschte Menge eingewogen. Die Elektrolytmenge bezieht sich auf einen Liter der Gesamtlösung. Nach Zugabe der Säure bzw. des Salzes wird die Lösung mit deionisiertem Wasser auf 1 kg bzw. 2 kg aufgefüllt. Abschließend wird die Reaktionslösung im Ultraschallbad homogenisiert. Falls keine Eduktkonzentration angegeben wird, beträgt diese 0,5 % (g g⁻¹).

3.2.2. Versuchsdurchführung und verwendete Hochdruckanlage

Über die jeweilige Dichte des Lösungsmittels (LM) ρ (RTP: Reaktionsbedingungen und NTP: Normbedingungen), das Reaktorvolumen V_R und die Verweilzeit τ kann mit Hilfe folgender Formel der entsprechende Volumenstrom \dot{V} berechnet werden:

Formel 3-1

$$\dot{V} = \frac{V_R \cdot \rho_{LM,RTP}}{\tau \cdot \rho_{LM,NTP}}$$

Nach Anschalten der Pumpe, der Kühlung und den Eurotherm®-Reglern werden die entsprechenden Temperaturen und der Druck eingestellt. Die Anlage wird bis zum Erreichen der Temperatur mit Wasser gespült. Um Stationarität zu gewährleisten, wird das gesamte Anlagenvolumen viermal mit der Eduktlösung unter den gewünschten Reaktionsbedingungen durchströmt. Die Reaktionsmischung wird über den Vorreaktor in den Reaktor geleitet. Nach Kühlung des Reaktionsgemisches und anschließendem Filtrieren erfolgt die Probenentnahme über den Dreiwegehahn. Mittels eines Überstromventils wird die Reaktionslösung entspannt.

Zur Überprüfung des Volumenstroms wird das entnommene Volumen in einem bestimmten Zeitbereich mit den Einstellungen an der Pumpe verglichen.

Zum Ausschalten der Anlage wird diese zur Kühlung mit 3 mL min^{-1} Wasser gespült. Bei einer Temperatur von $100 \text{ }^{\circ}\text{C}$ werden Pumpe und Eurotherm®-Regler abgeschaltet. Die Anlage wird auf Atmosphärendruck entspannt.

3.3. Analytik der Proben

3.3.1. Analytiksysteme

Zur qualitativen und quantitativen Charakterisierung wird ein HPLC-System, ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektroskopie angewendet. Die Identifikation der Peaks im HPLC-Chromatogramm erfolgte zum einen durch einen Vergleich des HPLC-Chromatogramms mit der Reinsubstanz, zum anderen wurde zur Reaktorprobe eine geringe Menge der Reinsubstanz hinzugegeben, dem s. g. „Spiken“. Eine Identitätszunahme des Signals zeigt, dass es sich bei dem Peak um die zugegebene Substanz handelt. Erscheint ein Signal bei einer anderen Retentionszeit, so ist die entsprechende Substanz nicht in der Reaktorprobe enthalten. Um Fehlinterpretationen zu vermeiden, wurden der Reaktorausstrag zusätzlich mittels ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektroskopie charakterisiert. Die Ergebnisse der ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren sind im Anhang enthalten.

Die quantitative Auswertung der Edukt- und Produktkonzentrationen wurde mit dem HPLC-System durchgeführt.

3.3.2. Analytik der flüssigen Phase

Die aus dem Reaktor erhaltene Probe wurde mit einem Ionentauscher (Amberlite IR120H⁺-Form) versetzt. Diese Vorbehandlung sollte aus dem Edelstahl herausgelöste Schwermetallionen binden und so die HPLC-Säule vor Kontamination schützen.

Die quantitative Analyse erfolgte per HPLC-System auf einer Ionentauschersäule (ION-300H, *Interaction Chromatography, Inc.*) und mittels eines Differential-Detektors (RI-Detektor) bzw. UV-Detektors unter folgenden Bedingungen:

Säule	Interaction Chromatography ION 300, Säulentemperatur 25 °C
UV-Detektor	Biotronik BT 8200, $\lambda = 210 \text{ nm}$
RI-Detektor	Varian Pro Star 350, Detektortemperatur 40 °C
Autosampler	Spark Marathon
Eluent	0,002 mol L ⁻¹ H ₂ SO ₄
Probenschleife	20 μL Injektionsvolumen

In Tabelle 3-2 sind die kalibrierten Substanzen und ihre entsprechenden Retentionszeiten aufgeführt.

Tabelle 3-2: Retentionszeiten der verwendeten Substanzen.

Substanz	Retentionszeit / min
<i>meso</i> -2,3-Butandiol	22,34
(<i>R,R</i>)-2,3-Butandiol	23,58
1,2,4-Butantriol	18,53
2-Butanon	34,23
<i>n</i> -Butyraldehyd	37,08
2-Hydroxytetrahydrofuran	24,06
3-Hydroxytetrahydrofuran	25,35
Isobutyraldehyd	34,05
2-Methyl-1,3-Propandiol	24,38

Die Auswertung erfolgte sowohl über die Signalhöhe als auch über die Fläche mit der Software Galaxie Chromatographie Data System, V.1.9.302.530 der Firma *Varian, Inc.*.

3.3.3. Analyse der Gasphase

Die gasförmigen Produkte werden mit Hilfe einer Kapillare nach der Probenentnahme der Flüssigphase in eine Gasspritze geleitet und mit einem FT-IR-Spektrometer der Firma Bruker®

analysiert. Hierzu wird das Gas aus der Gasspritze in die Gasmesszelle überführt, die vor jeder Messung mit Stickstoff gespült wird. Ebenfalls wird vor jeder Messung ein Hintergrundspektrum aufgenommen. Die Fenster der Gasmesszelle sind aus Zinkselenid (15 mm Durchmesser, 1 mm Dicke, Firma Korth Kristall GmbH) mit einer optischen Weglänge von 6 cm. Die gasförmige Analyse diente lediglich zur qualitativen Auswertung. Die Spektrenaufnahme und die Gerätesteuerung erfolgte über die Software Opus 6.5 von der Firma Bruker®. Die Zeit zur Spektrenaufnahme beträgt drei Minuten. Die Parameter zur Spektrenaufnahme sind im Folgenden aufgeführt:

FT-IR-Spektrometer	alpha-T (Bruker®)
Gasmesszelle	Eigenbau (60x12 mm)
Auflösung	1 cm ⁻¹
Aufnahme	4000 - 375 cm ⁻¹
Hintergrundmessung	3 min
Probenmessung	3 min

3.3.4. Analyse des Feststoffs

Zur Analyse der Oberflächenstruktur der heterogenen Katalysatoren wurden eine DRIFT-Spektrometer, der Firma BIO-RAD (Typ FTS 175C) verwendet, welches über ein Interferometer nach dem Einstrahlprinzip verfügt. Der IR-Strahl wird über ein Praying-Mantis-Spiegelsystem (Firma Harrick Scientific) durch die Zinkselenidfenster (Korth Kristalle GmbH) auf die zu untersuchende Probe geleitet. Dabei wird ein Teil des Lichts an der Probe diffus reflektiert. Die Strahlung wird mit einem Mercury-Cadmium-Telluride-Detektor (Firma Bio-Rad) bestimmt, der mit flüssigem Stickstoff gekühlt wird. Vor jeder Messung wird der Probenraum mit Stickstoff gespült und ein Hintergrundspektrum aufgenommen. Als Referenzmaterial wird aufgrund seiner geringen Eigenadsorption und der damit verbundenen hohen IR-Durchlässigkeit Kaliumbromid verwendet. Die Datenaufzeichnung erfolgt mit der Software WinIR-Pro (Version 3.4.2.025, der Firma Bio-RAD).

Die Spektrenaufnahme erfolgte bei folgenden Parametern.

FT-IR-Spektrometer	Typ FTS 175C (Firma BIO-RAD)
Auflösung	4 cm ⁻¹
Aufnahme	5000 - 850 cm ⁻¹
Hintergrundmessung	500 Scans
Probenmessung	500 Scans

Das Absorptionsspektrum wird durch Logarithmieren des aufgenommen Probenspektrums und Abziehen vom logarithmierten Hintergrundspektrum erhalten.

Formel 3-2

$$-[\log(Probe) - \log(Referenz)] = -\log \left[\frac{(Probe)}{(Referenz)} \right] = -\log(R)$$

4. Ergebnisse und Diskussion

4.1. Dehydratisierung von 2,3-Butandiol in nah- und überkritischem Wasser

4.1.1. Allgemeines und Voruntersuchungen

Als Edukt zur Untersuchung des Temperatur-, Druck-, Säure- und Elektrolyteinflusses wurde *rac-meso*-2,3-Butandiol verwendet. Diese Gemisch besteht jeweils zu einem Drittel aus (*R,R*)-2,3-Butandiol, (*S,S*)-2,3-Butandiol und *meso*-2,3-Butandiol. In allen Versuchen betrug die Konzentration des Feeds 0,5 % (g g⁻¹) *rac-meso*-2,3-Butandiol. Als Produkte wurden mittels HPLC-Chromatographie und NMR-Spektroskopie Isobutyraldehyd **2** und 2-Butanon **3** charakterisiert.

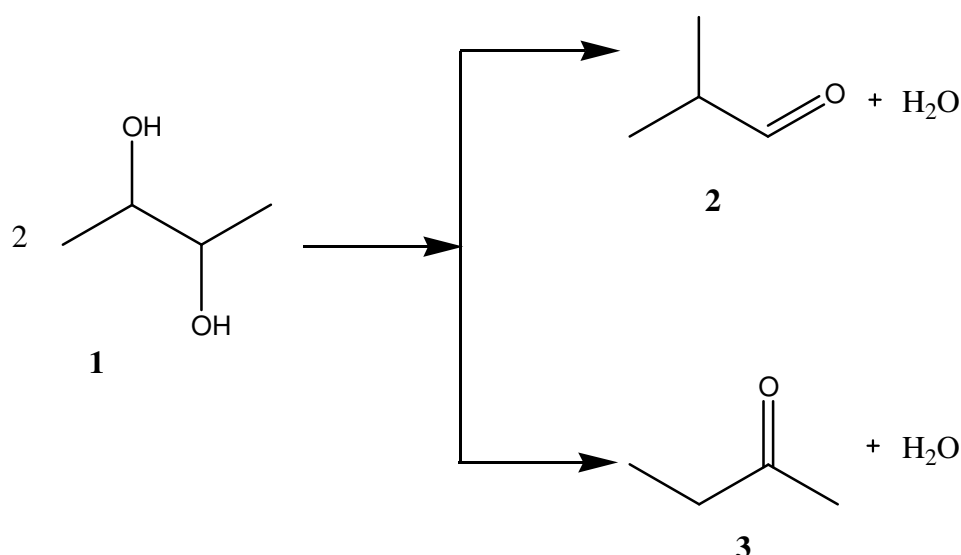


Abbildung 4-1: Reaktionsschema zur Dehydratisierung von 2,3-Butandiol.

Als Hauptprodukt entsteht 2-Butanon **3** und Isobutyraldehyd **2** als Nebenprodukt.

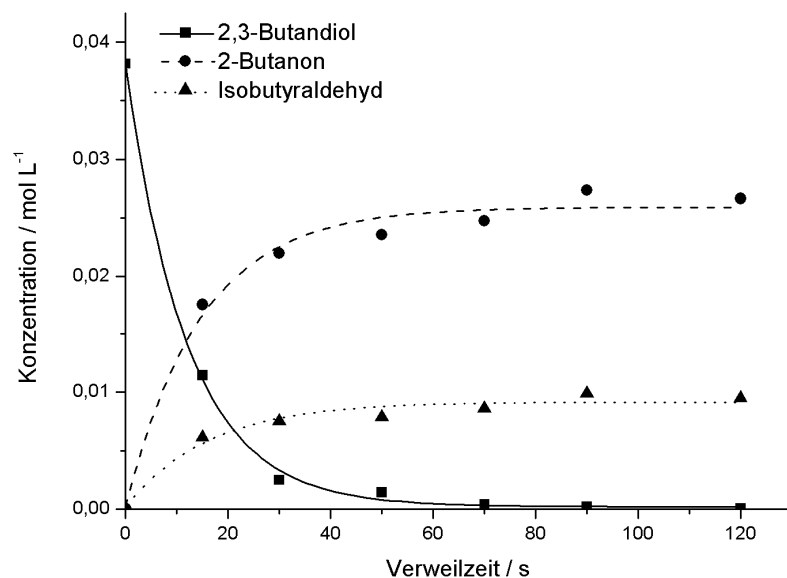


Abbildung 4-2: Verweilzeit-Konzentrationsdiagramm bei 360 °C, 34 MPa und Zugabe von 800 ppm (g g^{-1}) ZnSO_4 .

Das Verweilzeit-Konzentrationsdiagramm bestätigt das in Abbildung 4-1 gezeigte Reaktionsschema einer Parallelreaktion. Abbildung 4-3 zeigt beispielhaft ein HPLC-Chromatogramm einer Reaktorprobe.

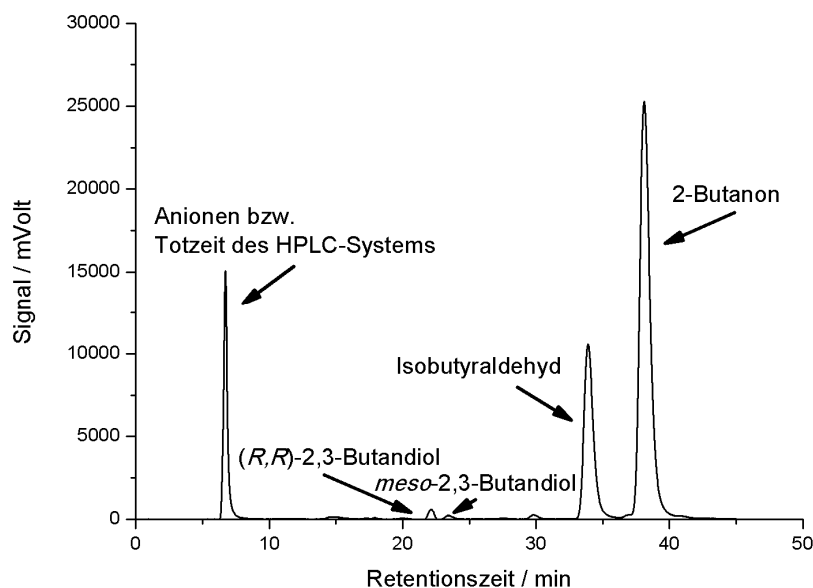


Abbildung 4-3: Chromatogramm einer wässrigen Reaktorprobe von 0,5% (g g^{-1}) 2,3-Butandiol bei 360 °C, 34 MPa und mit 800 ppm (g g^{-1}) ZnSO_4 .

Die Reaktorproben wurden vor ihrer Charakterisierung mittels HPLC unverdünnt mit Ionentauscher (Amberlite IR-120 H^+) behandelt.

Die Versuche für Temperaturen oberhalb 450 °C wurden in einer Strömungsrohrapparatur, wie im Kapitel 3.1.2 beschrieben, durchgeführt. Der Einfluss einiger heterogener Katalysatoren wurde in einem Batchreaktor (Kapitel 3.1.4) untersucht und dienten als Vorversuche.

4.1.2. Temperatur- und Druckeinfluss

Der Einfluss der Temperatur wurde für einen Bereich von 300 - 550 °C bei 34 MPa untersucht. In Abbildung 4-4 ist der Einfluss der Temperatur auf den Umsatz in Abhängigkeit von der Verweilzeit dargestellt. Um Messungen über einen größeren Verweilzeitbereich (300 - 400 °C) durchführen zu können, wird ein zweiter baugleich größerer Reaktor mit einem Volumen von 70 mL verwendet. Mit diesem Reaktor wird ein Verweilzeitbereich von 500 - 980 s abgedeckt.

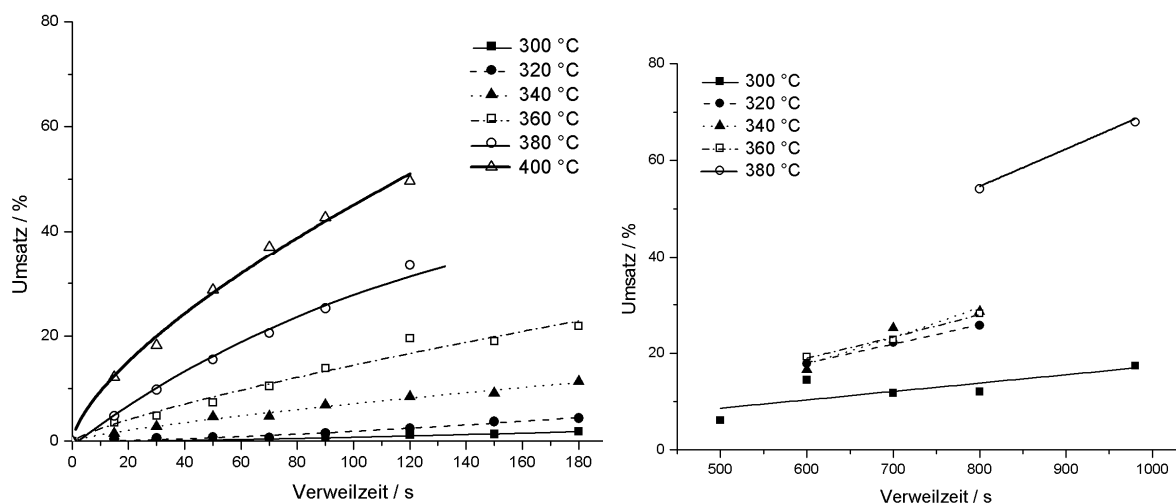


Abbildung 4-4: Umsatz in Abhängigkeit von der Verweilzeit für verschiedene Temperaturen (300 - 400 °C) bei 34 MPa (links: 5 mL Reaktorvolumen, rechts: 70 mL Reaktorvolumen).

Mit steigender Temperatur und Verweilzeit nimmt der Umsatz zu. Der höchste Umsatz, der mit dieser Apparatur erreicht wird, beträgt 50 % nach einer Verweilzeit von 980 s bei 380 °C und 34 MPa.

Es konnte kein Einfluss der Temperatur auf das Selektivitätsverhalten beobachtet werden, folglich werden in Abbildung 4-5 die Ausbeuten in Abhängigkeit von der Verweilzeit gezeigt.

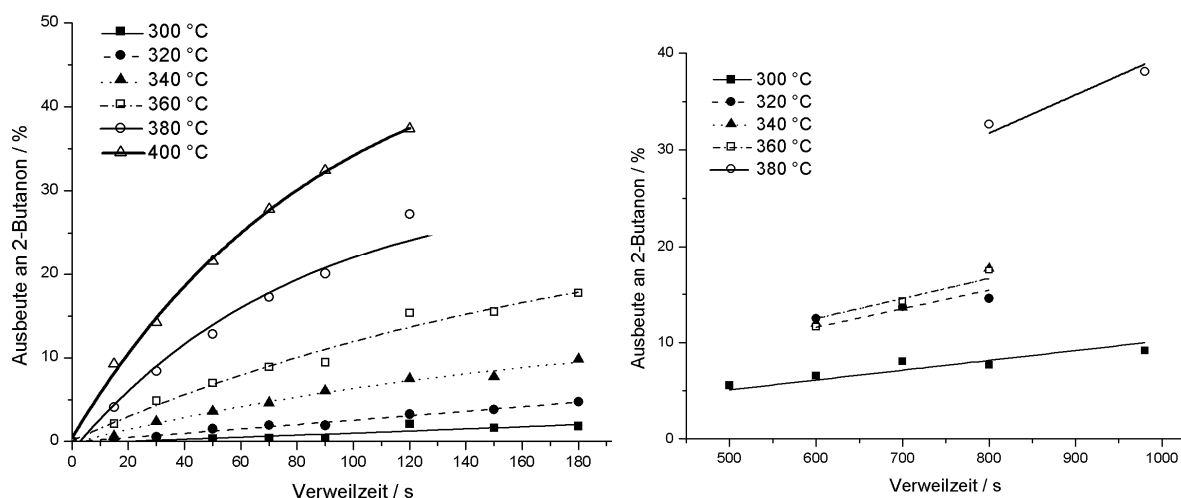


Abbildung 4-5: Ausbeute an 2-Butanon in Abhängigkeit von der Verweilzeit für unterschiedliche Temperaturen (300 - 400 °C) bei 34 MPa, links: 5 mL Reaktorvolumen, rechts: 70 mL Reaktorvolumen).

Die höchste erreichte Ausbeute bzgl. des Hauptproduktes 2-Butanons beträgt nach einer Verweilzeit von 980 s bei 400 °C und 34 MPa 38 %.

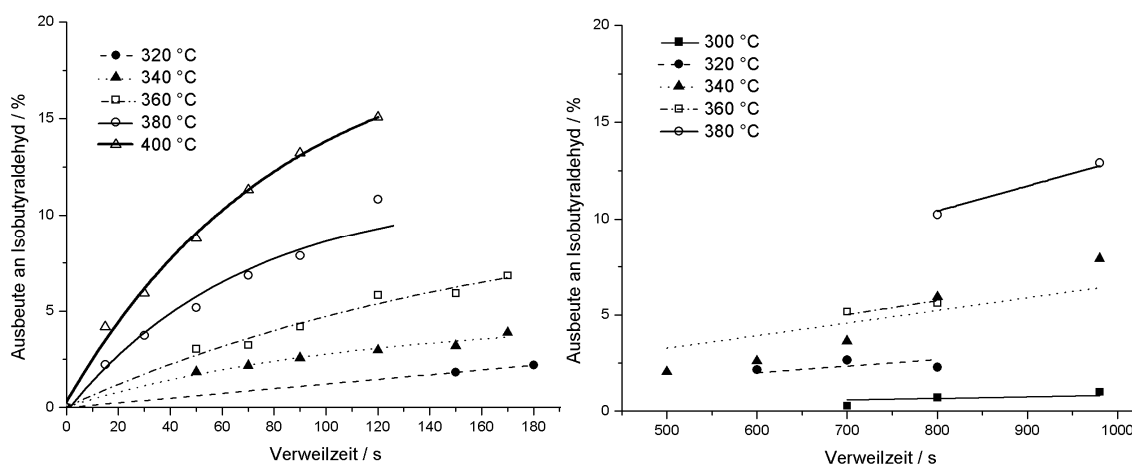


Abbildung 4-6: Ausbeute an Isobutyraldehyd in Abhängigkeit von der Verweilzeit für unterschiedliche Temperaturen (300 - 400 °C) bei 34 MPa links: 5 mL Reaktorvolumen, rechts: 70 mL Reaktorvolumen).

Als Nebenprodukt wird Isobutyraldehyd gebildet mit einer höchsten Ausbeute von 12 % bei 980 s, 400 °C und 34 MPa.

Wie bereits erwähnt wurde der Einfluss von höheren Temperaturen in einer Strömungsapparatur untersucht, die in 3.1.2 beschrieben ist.

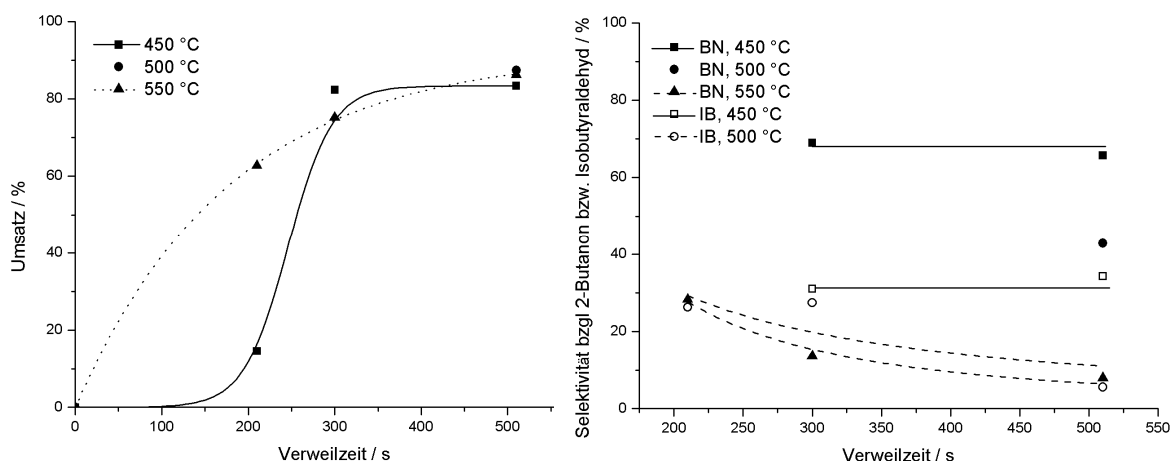


Abbildung 4-7: Umsatz-Verweilzeitdiagramm (links) und Selektivitäts-Verweilzeitdiagramm (rechts) für verschiedene Temperaturen bei 34 MPa.

Oberhalb 450 °C kann der Umsatz auf 87 % gesteigert werden, aber es wird ein Selektivitätsrückgang bzgl. 2-Butanon beobachtet. Während bei einer Temperatur von 450 °C noch gleiche Selektivitäten wie im Temperaturbereich von 300 - 400 °C erreicht werden, ist oberhalb von 450 °C ein deutlicher Selektivitätsrückgang bzgl. beider Produkte in Abhängigkeit von der Temperatur zu erkennen. Ab einer Temperatur von 550 °C ist in der Reaktorprobe kein Isobutyraldehyd mehr enthalten und die Selektivität bzgl. des 2-Butanons liegt nur noch bei ca. 8 %. Der Rückgang wird auf die Bildung gasförmiger Folgeprodukte, wie zum Beispiel CO, CO₂, H₂, etc., zurückgeführt. Die Analyse der gasförmigen Produkte erfolgte qualitativ mittels IR-Spektroskopie in einer Gasmesszelle. Exemplarisch sind in Abbildung 4-8 die Ergebnisse der Gasphase bei 550 °C und 34 MPa nach 210 s sowie die Referenzspektren aus der Literatur [Nist, 2009] dargestellt.

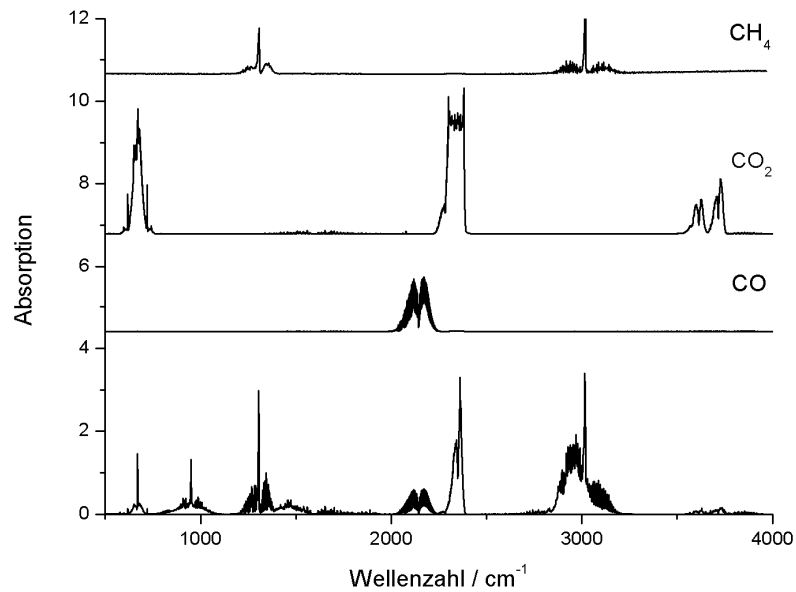


Abbildung 4-8: FT-IR-Spektrum der Gasphase im Vergleich zu den Referenzspektren Kohlenmonoxid, Kohlendioxid und Methan.

Aus dem Spektrum ist ersichtlich, dass die gasförmigen Produkte Kohlenmonoxid und Kohlendioxid und Methan unter diesen Reaktionsbedingungen gebildet werden. Mögliche weitere Reaktionsprodukte sind 1-Buten, *cis*-2-Buten und *iso*-Buten (siehe Abbildung 4-9). Zum Vergleich werden auch in diesem Spektrum die Referenzspektren aus der Literatur abgebildet [Nist, 2009].

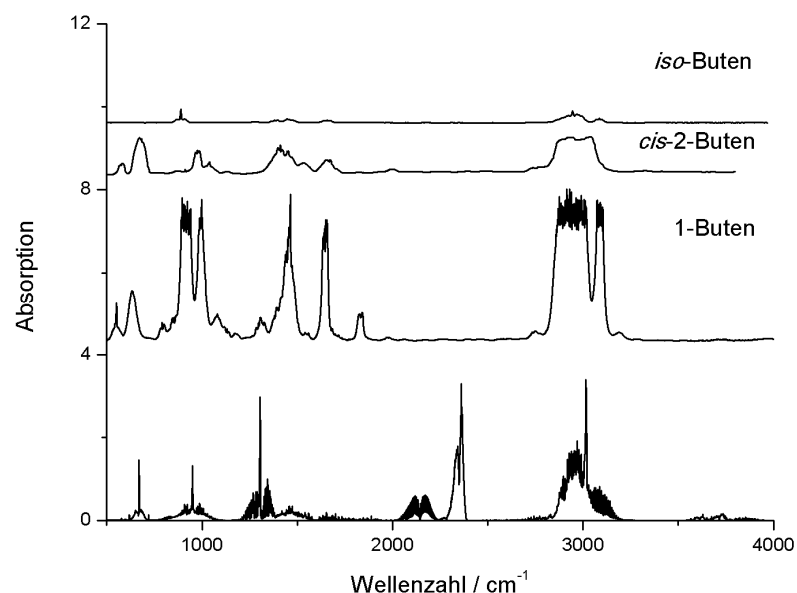


Abbildung 4-9: FT-IR-Spektrum der Gasphase im Vergleich zu den Referenzspektren 1-Buten, *cis*-2-Buten und *iso*-Buten.

Die Variation des Drucks im Bereich von 20 bis 35 MPa zeigt keinen Einfluss auf das Umsatz- und Selektivitätsverhalten. Um einen Druckeinfluss feststellen zu können, müsste der Druck über einen größeren Bereich variiert werden.

4.1.3. Einfluss der Eduktkonzentration und Umsetzung der unterschiedlichen Stereoisomere

Einfluss der Eduktkonzentration

Zur Bestimmung der Reaktionsordnung bezüglich des *rac-meso*-2,3-Butandiols wurde die Konzentration in einem Bereich von 5 bis 100 g L⁻¹ bei 340 °C und 34 MPa variiert. Die Reaktionsordnung wird mit der Methode der Anfangsgeschwindigkeit ermittelt.

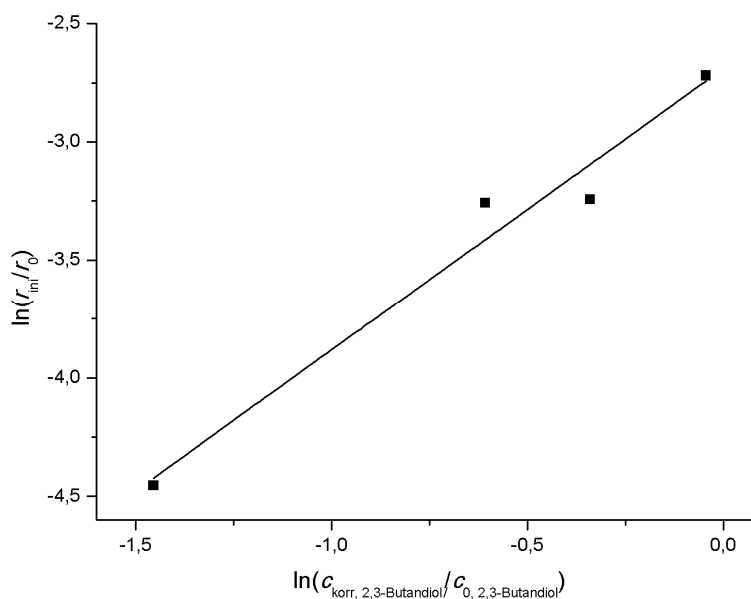


Abbildung 4-10: Auftragung zur Bestimmung der Reaktionsordnung bzgl. 2,3-Butandiol.

In Tabelle 4-1 sind die Daten zur Bestimmung der Reaktionsordnung bzgl. *rac-meso*-2,3-Butandiol aufgeführt.

Tabelle 4-1: Bestimmung der Reaktionsordnung bzgl. *rac-meso*-2,3-Butandiol bei 340 °C und 34 MPa.

$c_{0,STP}$, korr, 2-3Butandiol / g L^{-1}	c_0 , korr, 2-3Butandiol / mmol L^{-1}	r_{ini} $\text{mmol L}^{-1} \text{s}^{-1}$
5	34,62	0,035
25	238,28	0,552
50	447,69	0,572
100	873,26	1,908

Die Ergebnisse zur Bestimmung der Reaktionsordnung sind in Tabelle 4-2 dargestellt. Es ergibt sich eine Reaktionsordnung bzgl. *rac-meso*-2,3-Butandiol von $1,19 \pm 0,10$ (mit einem Regressionskoeffizient von 0,96).

Tabelle 4-2: Zusammenfassung der ermittelten Parameter und Fehler zur Bestimmung der Reaktionsordnung bzgl. *rac-meso*-2,3-Butandiol.

Parameter	Wert
Reaktionsordnung n	1,191
Fehler bzgl. der Reaktionsordnung n	0,101
Regressionskoeffizient	0,95602

Umsetzung der unterschiedlichen Stereoisomere

2,3-Butandiol existiert in drei Stereoisomeren vor, die biochemisch voneinander isoliert werden können; die beiden Enantiomere (*R,R*)- und (*S,S*)-2,3-Butandiol sowie eine *meso*-Form (*R,S*)-2,3-Butandiol (Abbildung 4-11).

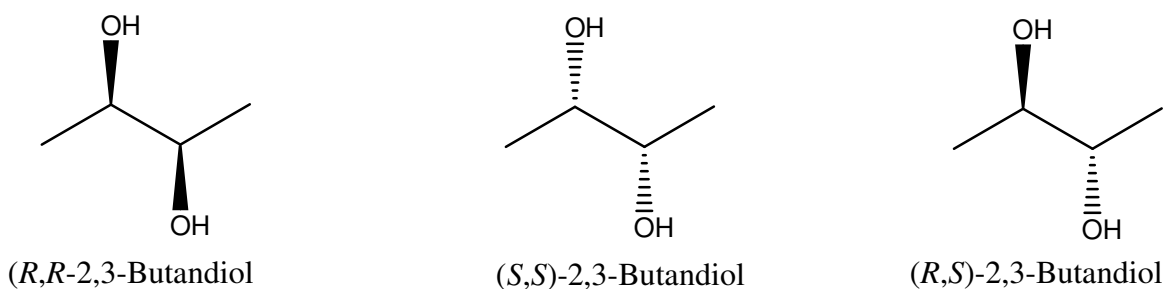


Abbildung 4-11: Darstellung der Stereoisomere des 2,3-Butandiols.

In Abbildung 4-12 ist die Umsetzung der unterschiedlichen Stereoisomere in Abhängigkeit von der Verweilzeit bei 360 °C, 34 MPa und Zugabe von 800 ppm (g g^{-1}) ZnSO_4 dargestellt. Die Eduktkonzentration betrug jeweils 0,5 % (g g^{-1}) 2,3-Butandiol.

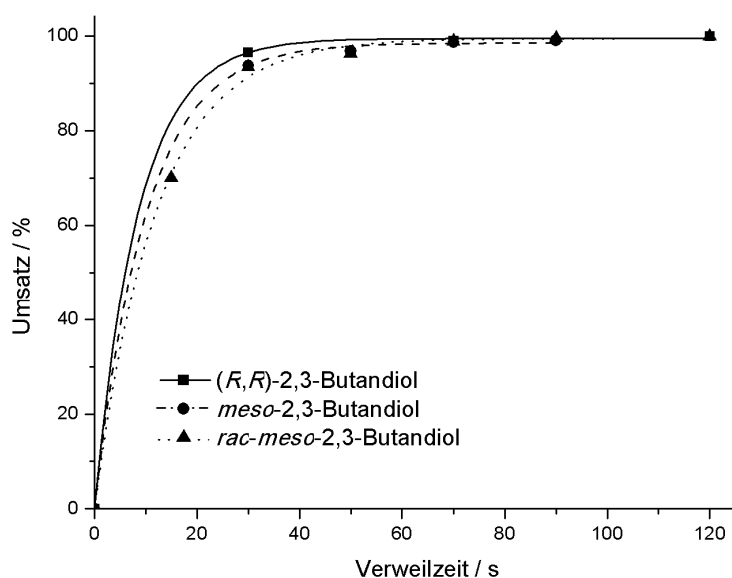


Abbildung 4-12: Umsatz in Abhängigkeit von der Verweilzeit für die verschiedenen Stereoisomere des 2,3-Butandiols bei 360 °C, 34 MPa und nach Zugabe von 800 ppm (g g^{-1}) ZnSO_4 .

Es wird ein vollständiger Umsatz für die Dehydratisierung der unterschiedlichen Stereoisomere unter diesen Reaktionsbedingungen erreicht. Das Umsatzverhalten wird also nicht beeinflusst.

In Abbildung 4-13 ist das Selektivitätsverhalten von 2-Butanon und Isobutyraldehyd in Abhängigkeit von der Verweilzeit dargestellt.

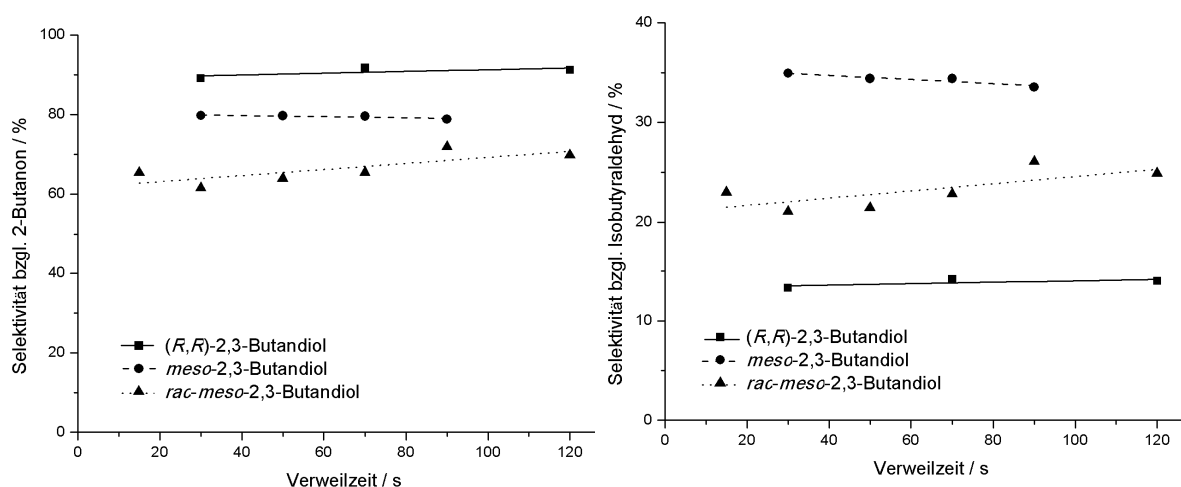


Abbildung 4-13: Selektivität bzgl. 2-Butanon (links) und Selektivität bzgl. Isobutyraldehyd (rechts) in Abhängigkeit von der Verweilzeit bei 360 °C, 34 MPa und nach Zugabe von 800 ppm (g g^{-1}) ZnSO_4 .

Beim Vergleich des Selektivitätsverhaltens in Abhängigkeit von der Verweilzeit wird deutlich, dass die Umsetzung der unterschiedlichen Isomere zu unterschiedlichen Selektivitäten bzgl. des 2-Butanons und Isobutyraldehyd führen. Während die Umsetzung des (R,R)-2,3-Butandiol zu einer maximalen Selektivität bzgl. 2-Butanon von 90 % führt, wird bei der Umsetzung des meso-2,3-Butandiol eine maximale Selektivität bzgl. Isobutyraldehyd von 35 % erhalten. Wurde das Gemisch aller drei Stereoisomere eingesetzt, so ergibt sich eine durchschnittliche Ausbeute und Selektivität bzgl. beider Produkte.

Dies steht im Einklang mit dem von Bucsi [Bucsi, 1964] und Alexander [Alexander, 1951] veröffentlichten Ergebnissen. Es wurde eine höhere Selektivität zu 2-Butanon sowie eine höhere Reaktionsgeschwindigkeit bei der Reaktion des (R,R)-Isomers, also der c_2 -symmetrischen Isomere, festgestellt. Die Produktverteilung kann über die Stabilität der Zwischenstufen erklärt werden. Bei meso-2,3-Butandiol kommt es bei beiden möglichen Zwischenstufen zu einer sterischen Hinderung der beiden Methylgruppen, was eine langsamere Reaktion zur Folge hat (Abbildung 4-14, links).

Im Gegensatz zu den Übergangszuständen des meso-2,3-Butandiol gibt es bei den rac-Isomeren eine Zwischenstufe (Abbildung 4-14, rechts), bei der diese sterische Hinderung nicht auftritt. Die Methylgruppen befinden sich bei diesem Übergangszustand in maximalem Abstand zueinander. Diese Konfiguration ist sterisch begünstigt und führt zur bevorzugten Bildung des 2-Butanons.

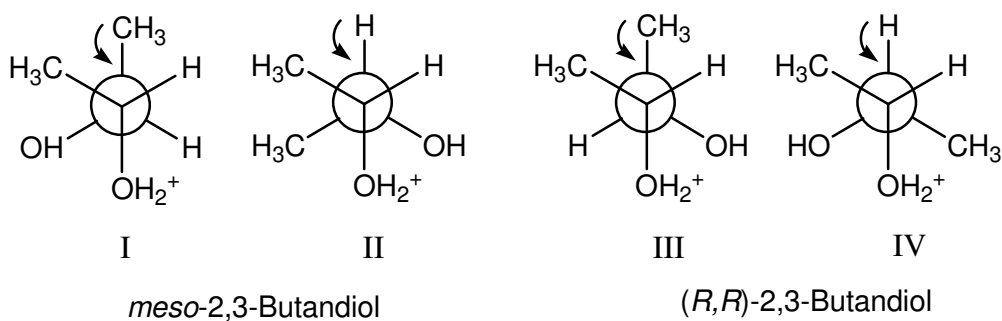


Abbildung 4-14: Übergangszustände der Stereoisomere des 2,3-Butandiols.

Umsetzung des fermentativ hergestellten 2,3-Butandiols

Zum Vergleich zur Umsetzung des fermentativ hergestellten 2,3-Butandiols werden die Kurvenverläufe für die Umsetzung des synthetisch hergestellten *rac-meso*-2,3-Butandiol in den folgenden Abbildungen (Abbildung 4-15 und Abbildung 4-16) gezeigt. Um eine kontinuierliche Durchführung zu gewährleisten, wurde die fermentative 2,3-Butandiollösung zuvor über eine mit Ionentauscher gefüllte Fritte geleitet. Nach der Ionentauscherbehandlung konnte ein pH-Wechsel von fünf auf drei festgestellt werden. Diese Vorbehandlung war nötig, um die Bildung von Feststoffen und auftretende Verstopfungen zu vermeiden.

Das Umsatzverhalten der fermentativ hergestellten 2,3-Butandiollösung in Abhängigkeit von der Verweilzeit ist in Abbildung 4-15 dargestellt.

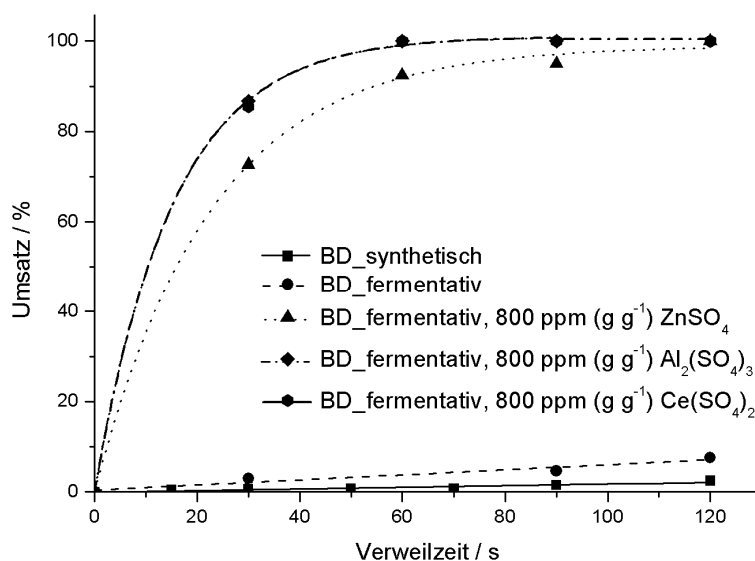


Abbildung 4-15: Umsatz in Abhängigkeit von der Verweilzeit bei 320 °C und 34 MPa ohne und mit verschiedenen Zusätzen.

Während bei der Dehydratisierung des synthetisch hergestellten rac-meso-2,3-Butandiols nur ein maximaler Umsatz von ca. 2 % nach 120 s erreicht wird, führt die Umsetzung der fermentativ hergestellten Eduktlösung zu einem maximalen Umsatz von ca. 8 % nach 120 s. Die erhöhte „Aktivität“ des fermentativen 2,3-Butandiols im Vergleich zum synthetischen 2,3-Butandiol kann auf den saureren pH-Wert zurückgeführt werden. Um den Umsatz zu erhöhen, wurde der Einfluss der verschiedenen Elektrolyte untersucht. Die positive Wirkung von Zinksulfat auf die Dehydratisierung verschiedener Alkoholen und Polyolen ist aus früheren Arbeiten bekannt [Ott, 2005 c; Ott, 2006 b, Lehr, 2007]. Es wird deutlich, dass auch bei der Dehydratisierung von 2,3-Butandiol die Sulfatzusätze einen positiven Einfluss sowohl auf Umsatz als auch auf die Ausbeuten bzgl. beider Produkte besitzen. Vollständiger Umsatz wird in Anwesenheit von Aluminium- und Cer(IV)sulfat schon nach einer Verweilzeit von 70 s erreicht, wohingegen Zinksulfat erst nach 120 s zu einem vollständigen Umsatz führt.

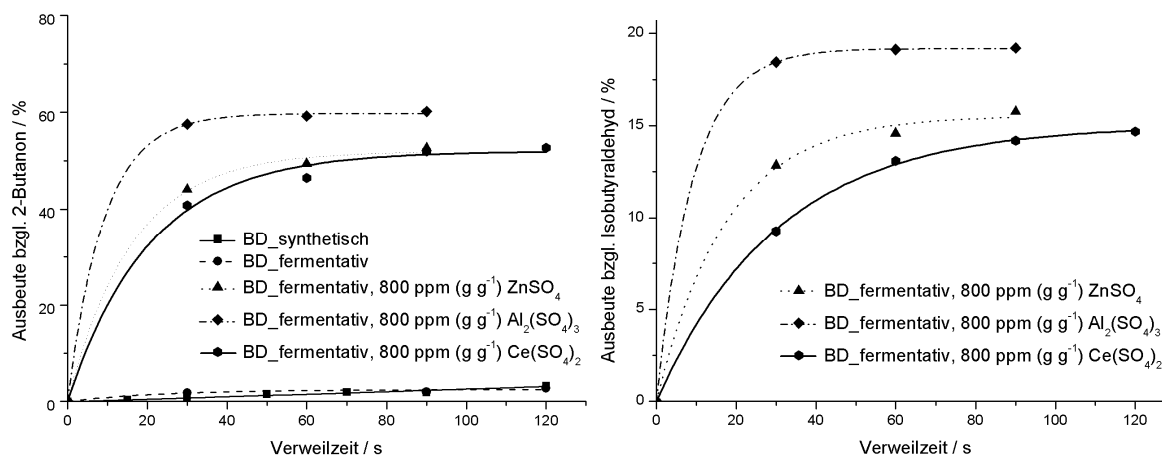


Abbildung 4-16: Ausbeute bzgl. 2-Butanon (links) und Isobutyraldehyd (rechts) in Abhängigkeit von der Verweilzeit bei 320 °C und 34 M Pa ohne und mit verschiedenen Zusätzen.

Die Ausbeuten bzgl. beider Produkte in Abhängigkeit von der Verweilzeit sind in Abbildung 4-16 gezeigt und auch die Umsetzung der fermentativen und synthetisch hergestellten 2,3-Butandiollösung führt zu ähnlichen Ergebnissen bzgl. des 2-Butanons. Ohne Zusatz wird Isobutyraldehyd bei einer Temperatur von 320 °C und bei 34 MPa nicht gebildet. Erst nach Zugabe von Zink-, Aluminium- oder Cer(IV)sulfat entsteht Isobutyraldehyd. Zudem kann die Ausbeute bzgl. 2-Butanon deutlich erhöht werden. Maximale Ausbeuten bzgl. 2-Butanon (ca. 60 %) und Isobutyraldehyd (ca. 20 %) werden in Gegenwart von Aluminium- und Cer(IV)sulfat erreicht.

Der Einfluss der Elektrolyte soll im nachfolgenden Kapitel ausführlicher diskutiert werden.

4.1.4. Einfluss verschiedener Zusätze

Wie bereits erwähnt ist der positive Einfluss von Säuren sowie Sulfatsalzen bereits aus früheren Arbeiten bekannt [Ott, 2005 c; Ott, 2006 b, Lehr, 2007]. Um den Einfluss besser verstehen zu können, stand im Fokus der Arbeit vor allem die Untersuchung weiterer Zusätze, die Dehydratisierungsreaktion begünstigen.

4.1.4.1. Säureeinfluss

Schwefelsäure erwies sich in vorangegangenen Arbeiten als durchaus förderlich zur Steigerung von Ausbeute und Umsatz. Es konnte jedoch festgestellt werden, dass die Schwefelsäure durch Reaktion mit dem Reaktormaterial abgebaut wird, was zu einer erhöhten Korrosion führt [Lehr, 2008]. Die Schwefelsäure wird zu H_2S , SO_2 sowie elementarem Schwefel reduziert und als Korrosionsprodukte entstehen Chrom-, Molybdän- und Niobsulfid [Lehr, 2008]. Aufgrund der erhöhten Korrosion wurde der Einfluss der Schwefelsäure auf die Dehydratisierung von 2,3-Butandiol nicht untersucht. Als Alternativen wurden Essigsäure, Phosphorsäure und Methansulfonsäure verwendet.

Der Einfluss der Säure wurde bei folgenden Reaktionsbedingungen betrachtet:

- Eduktkonzentration: 0,5 % (g g^{-1})
- Temperatur: 320 °C
- Druck: 34 MPa
- Verweilzeit: 15 - 120 s
- Methansulfonsäure: 10 mmol L^{-1} (Konzentration unter Standardbedingungen)
- Essigsäure: 0,17, 0,83 und 1,67 mol L^{-1} (Konzentration unter Standardbedingungen)
- Phosphorsäure: 5, 10, 25 und 50 mmol L^{-1} (Konzentration unter Standardbedingungen)

Der Einfluss der unterschiedlichen Säuren auf den Umsatz ist in Abhängigkeit von der Verweilzeit in Abbildung 4-17 dargestellt. Als Referenz werden zusätzlich die Ergebnisse ohne Zusatz gezeigt. Es kann ein positiver Einfluss der Säuren auf die Umsetzung festgestellt werden. Ohne Säurezusatz liegt der maximale Umsatz bei ca. 2 %, in Anwesenheit von Essigsäure wird der Umsatz auf 56 % erhöht. In Gegenwart von Phosphor- und Methansulfonsäure werden maximale Umsätze von ca. 90 % erreicht.

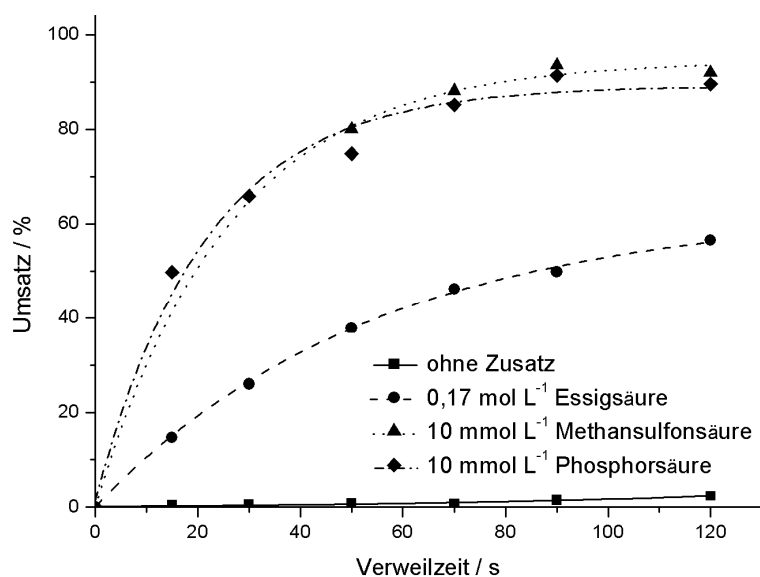


Abbildung 4-17: Umsatz in Abhängigkeit von der Verweilzeit in Anwesenheit mit und ohne Säurezusatz bei 320 °C und 34 MPa.

Der Säurezusatz zeigt keinen Einfluss auf das Selektivitätsverhalten, weshalb in den folgenden Graphiken (Abbildung 4-18) die Ausbeute bzgl. beider Produkte in Abhängigkeit von der Verweilzeit abgebildet wird.

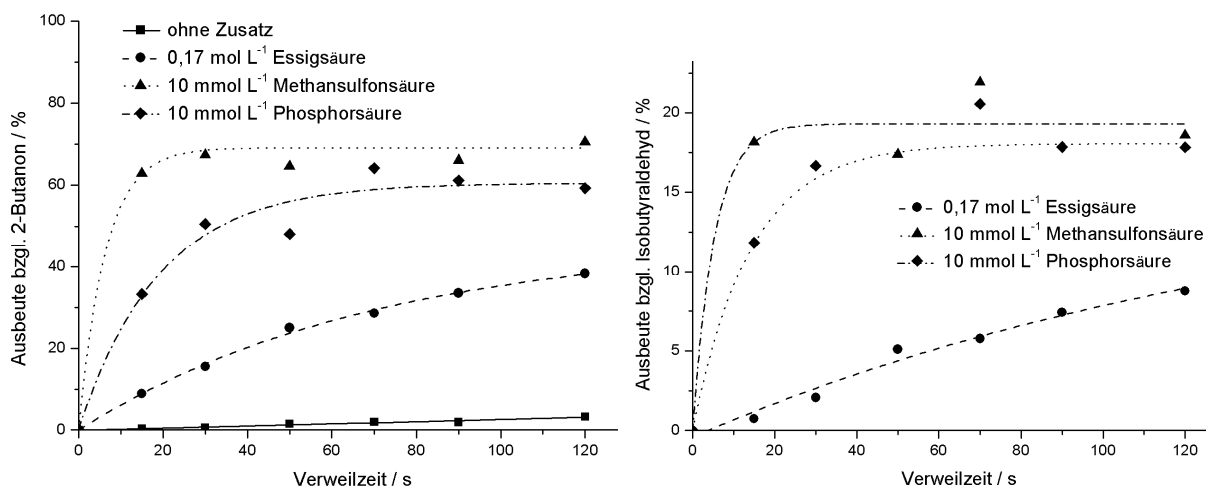


Abbildung 4-18: Ausbeute bzgl. 2-Butanon (rechts) und Isobutyraldehyd (links) in Abhängigkeit von der Verweilzeit mit und ohne Säurezusatz bei 320 °C und 34 MPa.

Der Säurezusatz führt schon bei 320 °C und einer Verweilzeit von 30 s zur Bildung von Isobutyraldehyd im Vergleich zu den Ergebnissen ohne Säurezusatz, bei denen die Bildung bei 320 °C erst bei längeren Verweilzeiten erfolgt. In Anwesenheit der Phosphor- bzw. Methansulfonsäure werden höhere Ausbeuten bzgl. beider Produkte erzielt als unter Zugabe

der Essigsäure. In Gegenwart der Methansulfonsäure liegt die maximale Ausbeute an 2-Butanon bei 70 % und die maximale Ausbeute bzgl. Isobutyraldehyd beträgt 21 %. Während der Messungen mit Methansulfonsäure konnte ein „schwefelhaltiger Geruch“ festgestellt werden, was auf einen Abbau der Säure hinweist. Aus diesem Grund wurde der Reaktorausstrag auf den Eisen-, Chrom und -gehalt mittels ICP-Messung analysiert. Die Ergebnisse werden im Kapitel 4.5 diskutiert.

Aufgrund der möglichen Korrosion, verursacht durch die Methansulfonsäure, wurde nur die Konzentration von Essig- und Phosphorsäure variiert.

Aus Abbildung 4-19 ist ersichtlich, dass eine Steigerung der Essigsäurekonzentration zu einer Umsatzsteigerung von 56 % auf 80 % bei 120 s führt. Eine weitere Erhöhung der Essigsäurekonzentration führt nur noch zu einer geringeren Umsatzerhöhung.

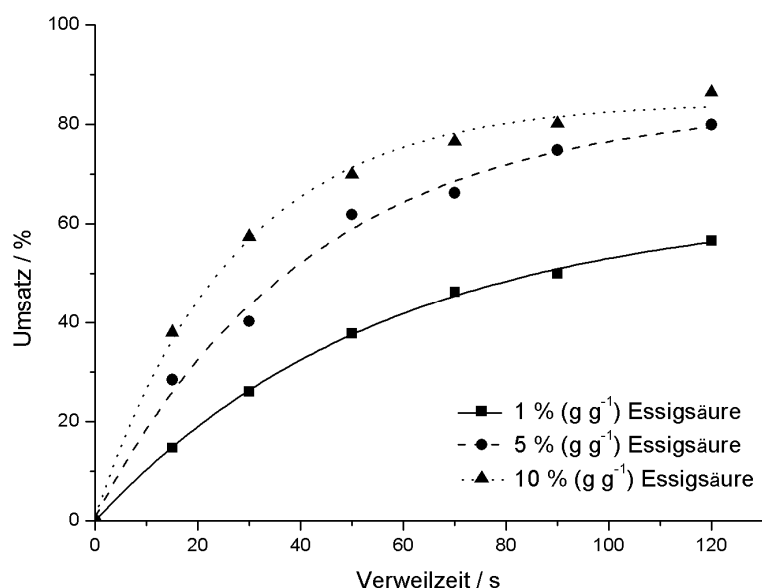


Abbildung 4-19: Umsatz in Abhängigkeit von der Verweilzeit mit unterschiedlicher Essigsäurekonzentration bei 320 °C und 34 MPa.

Die Selektivität bzgl. beider Produkte ist in Abbildung 4-20 dargestellt. Es kann festgestellt werden, dass die Steigerung der Essigsäurekonzentration keinen Einfluss auf die Selektivität hat.

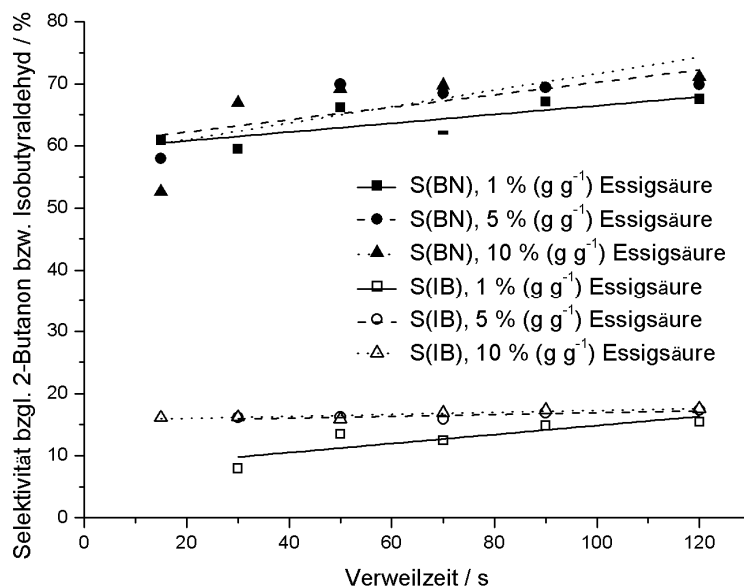


Abbildung 4-20: Selektivität bzgl. 2-Butanon bzw. Isobutyraldehyd in Abhängigkeit von der Verweilzeit mit unterschiedlicher Essigsäurekonzentration bei 320 °C und 34 MPa.

Die Selektivität bzgl. 2-Butanon liegt nach einer Verweilzeit von 50 s bei 70 % und für Isobutyraldehyd beträgt die Selektivität 18 %.

Die Reaktionsordnung bzgl. der Essigsäure wird mit der Methode der Anfangsgeschwindigkeit ermittelt.

In Tabelle 4-3 sind die Daten zur Bestimmung der Reaktionsordnung bzgl. der Essigsäure aufgeführt.

Tabelle 4-3: Bestimmung der Reaktionsordnung bzgl. Essigsäure bei 320 °C und 34 MPa.

c_0 Essigsäure, STP / g L^{-1}	c_0 Essigsäure, korrt, / mol L^{-1}	r_{ini} $\text{mol L}^{-1} \text{s}^{-1}$
10	0,123	0,682
50	0,599	1,052
100	1,204	1,221

Es ergibt sich eine Reaktionsordnung bzgl. der Essigsäure von 0,27 mit einem Regressionskoeffizient von 0,996. Die Ergebnisse der Reaktionsordnung bzgl. der Essigsäure spiegeln den geringen Einfluss einer Konzentrationssteigerung auf den Umsatz wider.

Tabelle 4-4: Zusammenfassung der ermittelten Parameter und Fehler zur Bestimmung der Reaktionsordnung bzgl. der Essigsäure.

Parameter	Wert
Reaktionsordnung n	0,271
Fehler bzgl. der Reaktionsordnung n	0,0125
Regressionskoeffizient	0,9957

Die Phosphorsäurekonzentration wurde im Bereich von 5 bis 50 mmol L⁻¹ variiert.

In Gegenwart einer Phosphorsäurekonzentration von 5, 10 bzw. 25 mmol L⁻¹ werden ähnlichen Umsätzen erreicht. Erst eine Phosphorsäurekonzentration von 50 mmol L⁻¹ erzielt nahezu vollständigen (Abbildung 4-21).

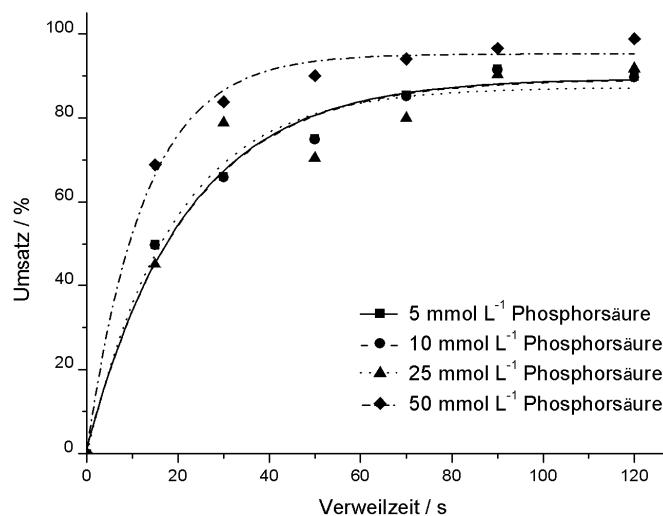


Abbildung 4-21: Umsatz in Abhängigkeit von der Verweilzeit mit steigender Phosphorsäurekonzentration bei 320 °C und 34 MPa.

Die Selektivität bzgl. 2-Butanon und Isobutyraldehyd kann durch Steigerung der Phosphorsäurekonzentration nicht beeinflusst werden. Die maximalen Selektivitäten liegen bei ca. 75 % bzgl. 2-Butanon und 23 % bzgl. Isobutyraldehyd. Der geringe Einfluss der Phosphorsäure auf die Umsetzung ist auf eine geringere Dissoziation von H₃PO₄ zurückzuführen. In nah- und überkritischem Wasser nimmt mit steigender Temperatur die

Dissoziation von H_3PO_4 stark ab. Die erste Dissoziationskonstante von H_3PO_4 verändert sich zum Beispiel um sechs Größenordnungen und die zweite Dissoziationskonstante um 5 Größenordnungen in einem Temperaturbereich von 0 zu 300 °C [Mesmer, 1973]. Die Lösung enthält vermehrt undissoziiertes H_3PO_4 und wenig Dihydrogenphosphat [Eco 1975; Schock, 1997]. Dihydrogenphosphat reagiert unter hohen Temperaturen zu $\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7^{2-}$ [Eco 1975; Schock, 1997]. Deshalb ist der Einfluss der Phosphorsäure auf die Dehydratisierung von 2,3-Butandiol geringer als nach Zugabe von Schwefelsäure, die stärker dissoziiert [Xiang, 1996].

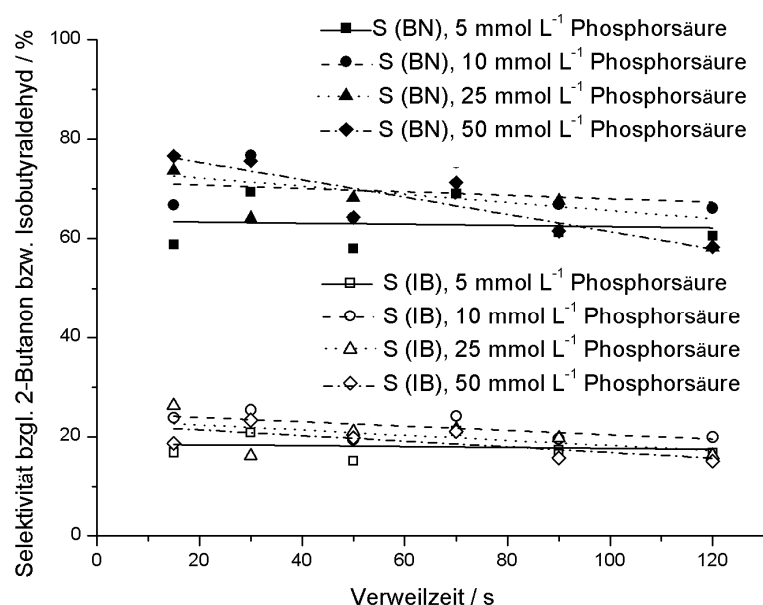


Abbildung 4-22: Selektivität in Abhängigkeit von der Verweilzeit mit und der Phosphorsäurekonzentration bei 320 °C und 34 MPa.

Nach dem gleichen Verfahren wird auch die Reaktionsordnung bzgl. der Phosphorsäure bestimmt, diese beträgt 0,029 mit einem Regressionskoeffizient von 0,95. Tabelle 4-5 enthält die Daten zur Bestimmung der Reaktionsordnung bzgl. der Phosphorsäure.

Tabelle 4-5: Bestimmung der Reaktionsordnung bzgl. Phosphorsäure bei 320 °C und 34 MPa.

c_0 Phosphorsäure, STP / mmol L ⁻¹	c_0 Phosphorsäure, korr, / mmol L ⁻¹	r_{ini} mmol L ⁻¹ s ⁻¹
5	3,606	1,963
10	7,212	1,997
50	36,060	2,154

In Tabelle 4-6 sind die ermittelten Parameter und Fehler zur Bestimmung der Reaktionsordnung zusammengefasst.

Tabelle 4-6: Zusammenfassung der ermittelten Parameter und Fehler zur Bestimmung der Reaktionsordnung bzgl. der Phosphorsäure.

Parameter	Wert
Reaktionsordnung n	0,029
Fehler bzgl. der Reaktionsordnung n	0,005
Regressionskoeffizient	0,9529

Die geringe Reaktionsordnung bzgl. der Phosphorsäure bestätigt die Vermutung, dass drastische Konzentrationssteigerungen der Phosphorsäure den Umsatz nicht erhöhen.

4.1.4.2. Einfluss verschiedener Elektrolytzusätze

Aus früheren Arbeiten ist der positive Einfluss von Zinksulfat auf die Dehydratisierungsreaktion von Alkoholen und Polyolen bekannt [Ott, 2005 c; Ott, 2006 b, Lehr, 2007]. Folglich wurde die Umsetzung von 2,3-Butandiol in Gegenwart von Zinksulfat untersucht. Es wurde sowohl der Einfluss verschiedener Metallsulfate untersucht, als auch die Wirkung verschiedener Zink-, Nickel- und Kupfersalze, um den Einfluss der Anionen zu untersuchen.

Die Eduktkonzentration betrug 0,5 % (g g⁻¹) *rac-meso*-2,3-Butandiol und die Experimente zur Bestimmung des Salzeinflusses wurden bei 320 °C und 34 MPa durchgeführt.

Folgende Zusätze (Konzentrationen unter Standardbedingungen) wurden auf ihre katalytische Aktivität untersucht:

- Zinksulfat: 1,24, 2,5, 5,0 und 10 mmol L⁻¹
- Aluminiumsulfat: 0,6, 0,8, 1,2, 2,3, und 3,11 mmol L⁻¹, 5 % (g g⁻¹) Essigsäure
- Eisen(III)sulfat: 0,6, 1,2, 2,4 mmol L⁻¹, 5 % (g g⁻¹) Essigsäure
- Eisen(II)sulfat: 5,3 mmol L⁻¹
- Kupfersulfat: 5,0 mmol L⁻¹
- Nickelsulfat: 5,0 mmol L⁻¹

- Mangan(II)sulfat: 5,3 mmol L⁻¹
- Magnesiumsulfat: 6,6 mmol L⁻¹
- Cer(IV)sulfat: 2,4 mmol L⁻¹
- Chrom(IV)sulfat: 2 mmol L⁻¹
- Ammoniumhydrogensulfat: 1,7, 3,5, 7, 13,9 mmol L⁻¹
- Ammoniumsulfat: 2,3 mmol L⁻¹
- Aluminiumammoniumsulfat (Ammoniumalaun): 3,4 mmol L⁻¹, 5 % (g g⁻¹) Essigsäure
- Ammoniumacetat: 10,4 mmol L⁻¹
- Ammoniumdihydrogenphosphat: 7 mmol L⁻¹
- Cobalt- und Ammoniumacetat: 5,0 mmol L⁻¹
- Chrom-, Cer- und Mangannitrat: 5,0 mmol L⁻¹
- Zinkacetat, -nitrat, -sulfat: 5,0 mmol L⁻¹
- Nickelacetat, -nitrat, -sulfat: 5,0 mmol L⁻¹
- Kupferacetat, -nitrat, -sulfat: 5,0 mmol L⁻¹

4.1.4.2.1. Einfluss verschiedener Kationen

Ohne Zusatz wird bei 320 °C und 34 MPa ein höchster Umsatz in dieser Apparatur von ca. 3 % nach 120 s erreicht und unter Zusatz liegt der Umsatz bei ca. 90 %. In Abbildung 4-23 ist der Einfluss zweiwertiger Metallsulfate auf die Umsetzung von 2,3-Butandiol in Abhängigkeit von der Verweilzeit dargestellt.

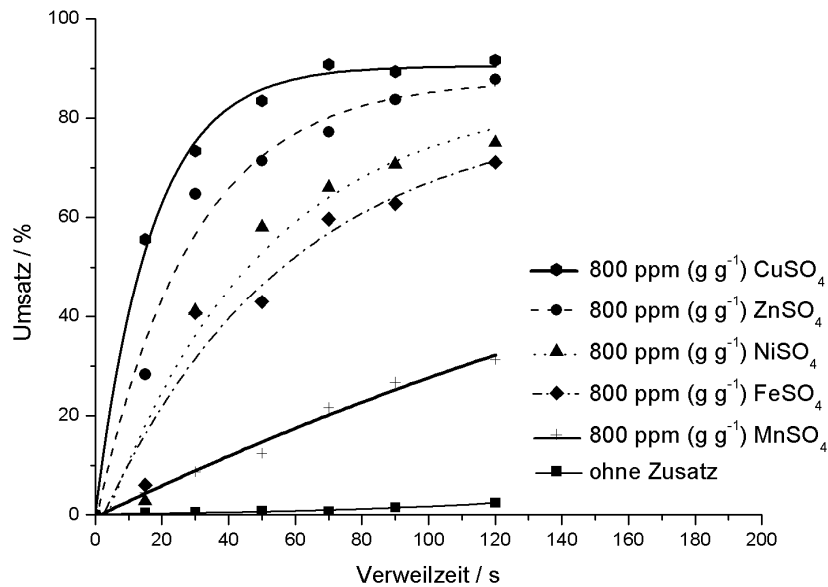


Abbildung 4-23: Umsatz in Abhängigkeit von der Verweilzeit für unterschiedliche Metallsulfate bei 320 °C und 34 MPa.

Die zweiwertigen Metallsulfate erhöhen die Umsatzrate. Die besten Ergebnisse werden durch Zusatz von Kupfersulfat erreicht, mit einem Umsatz von 92 %.

Die Selektivitäten in Abhängigkeit von der Verweilzeit für unterschiedliche Metallsulfate sind in Abbildung 4-24 gezeigt.

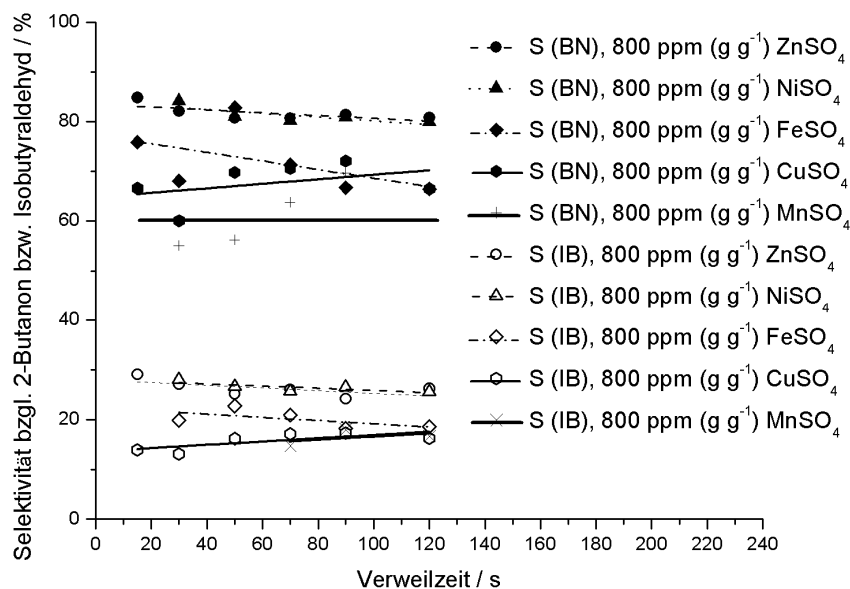


Abbildung 4-24: Selektivität in Abhängigkeit von der Verweilzeit für unterschiedliche Metallsulfate bei 320 °C und 34 MPa.

Maximale Selektivitäten bzgl. beider Produkte werden in Anwesenheit Kupfer-, Nickel- und Zinksulfat erreicht. Die maximale Selektivität bzgl. 2-Butanon liegt bei 83 % und bzgl. Isobutyraldehyd bei 23 %.

Umsatz und Ausbeute bzgl. beider Produkte steigen entsprechend der folgenden Reihenfolge $\text{Cu}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Fe}^{2+} > \text{Mn}^{2+}$.

Der Einfluss von weiteren zwei- und dreiwertigen Metallsulfaten auf die Dehydratisierung von 2,3-Butandiol ist in Abbildung 4-25 gezeigt.

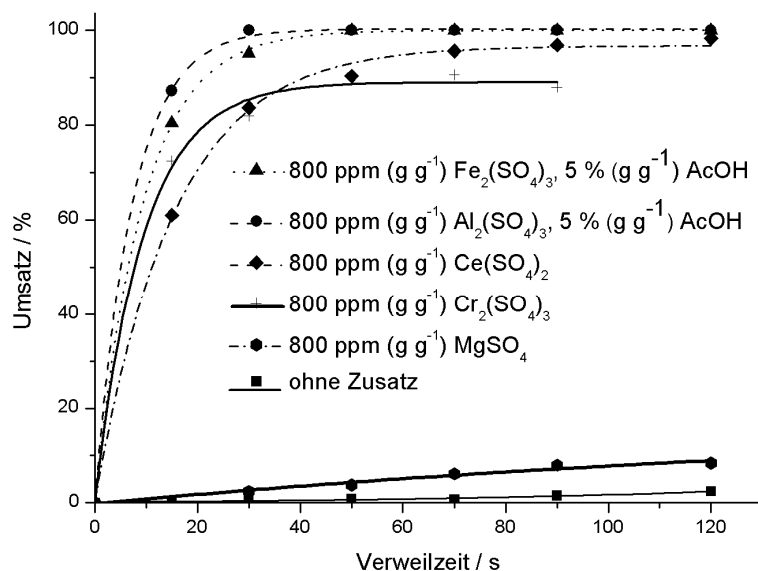


Abbildung 4-25: Umsatz in Abhängigkeit von der Verweilzeit mit unterschiedlichen Metallsulfaten bei 320 °C und 34 MPa.

Die Messungen unter Zusatz von Eisen(III)- und Aluminiumsulfat erfolgte in 5 % (g g^{-1}) wässriger Essigsäurelösung. Eine kontinuierliche Durchführung in Wasser war aufgrund der vermehrten Aluminium- und Eisenhydroxidbildung nicht möglich.

In Gegenwart von Eisen(III)- und Aluminiumsulfat wird schon nach einer Verweilzeit von 30 s nahezu vollständiger Umsatz erreicht, wohingegen in Anwesenheit von Cer(IV)sulfat erst bei Verweilzeiten größer als 70 s ein Umsatz von 95 % erzielt wird. Chromsulfat zeigt auch einen positiven Einfluss auf die Umsetzung, resultiert aber in niedrigeren Umsätzen im Vergleich zu Eisen(III)-, Aluminium- und Cer(IV)sulfat.

Die Selektivität bzgl. beider Produkte in Abhängigkeit von der Verweilzeit in Gegenwart der unterschiedlichen zwei- und dreiwertigen Metallsulfate ist in Abbildung 4-26 dargestellt.

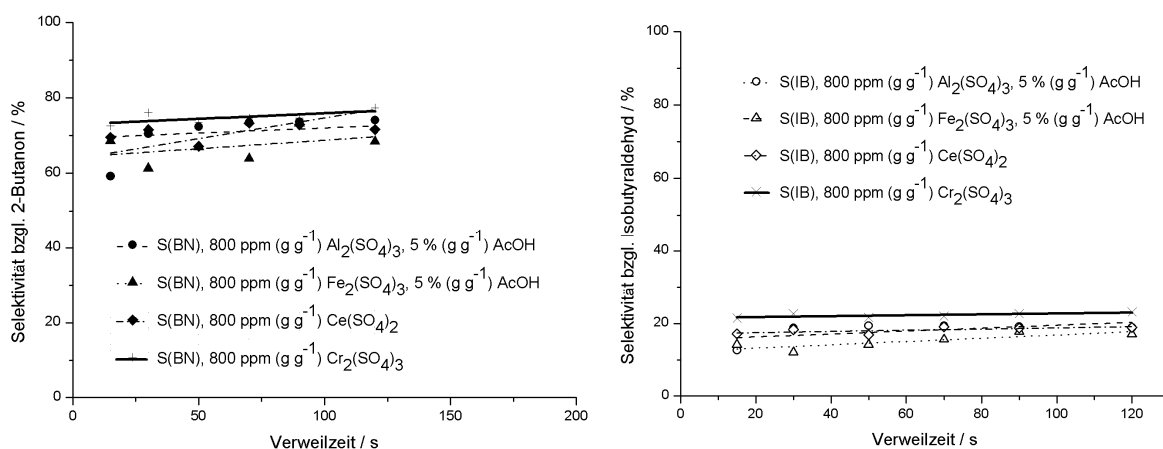


Abbildung 4-26: Selektivität bzgl. 2-Butanons (links) und Isobutyraldehyds (rechts) in Abhängigkeit von der Verweilzeit mit unterschiedlichen Metallsulfaten bei 320 °C und 34 MPa.

Ein unterschiedliches Selektivitätsverhalten in Gegenwart der Metallsulfate kann nicht erkannt werden. Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass Eisen-(III), Aluminium- und Cer(IV)sulfat im Vergleich zu Zinksulfat zu deutlich höheren Umsätzen und Ausbeuten führen. Bei vollständigem Umsatz werden maximale Ausbeuten bzgl. 2-Butanon von 70 % und bzgl. Isobutyraldehyd von 18 % erhalten. Diese Sulfate besitzen eine höhere Aktivität als Zinksulfat.

Aufgrund des positiven Einfluss von Zink-, Aluminium- und Eisen(III)sulfats wurde die Konzentration jeweils variiert.

Aus Abbildung 4-27 ist ersichtlich, dass eine Erhöhung der Zinksulfatkonzentration zu einer Umsatzsteigerung führt.

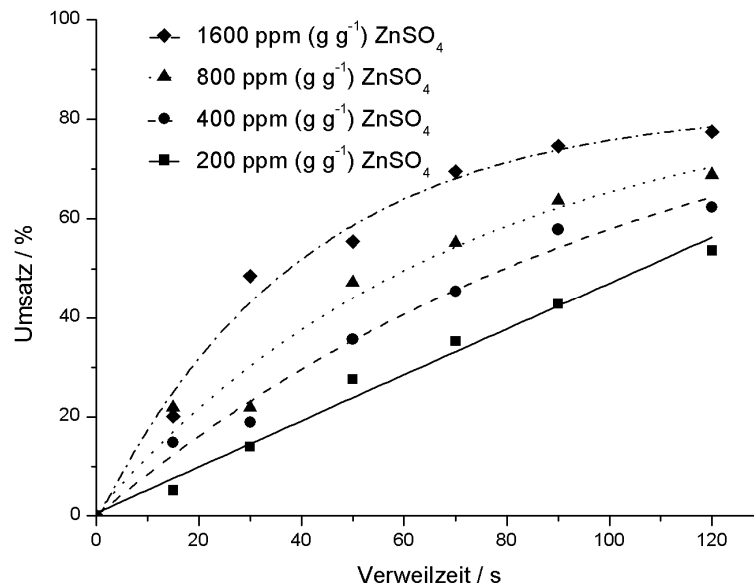


Abbildung 4-27: Umsatz in Abhängigkeit von der Verweilzeit bei unterschiedlicher Zinksulfatkonzentration bei 320 °C und 34 MPa.

Der höchste Umsatz, der in dieser Apparatur erreicht wird, beträgt bei einer Zinksulfatkonzentration von 200 ppm (g g⁻¹) 54 %. Eine Konzentrationserhöhung auf 1600 ppm (g g⁻¹) steigert den Umsatz von ca. 45 auf 78 % nach 120 s Verweilzeit. Die Konzentrationserhöhung des Zinksulfates resultierte in keiner Selektivitätserhöhung, aus diesem Grund wird in der nachfolgenden Abbildung das Ausbeuteverhalten in Abhängigkeit von der Verweilzeit dargestellt.

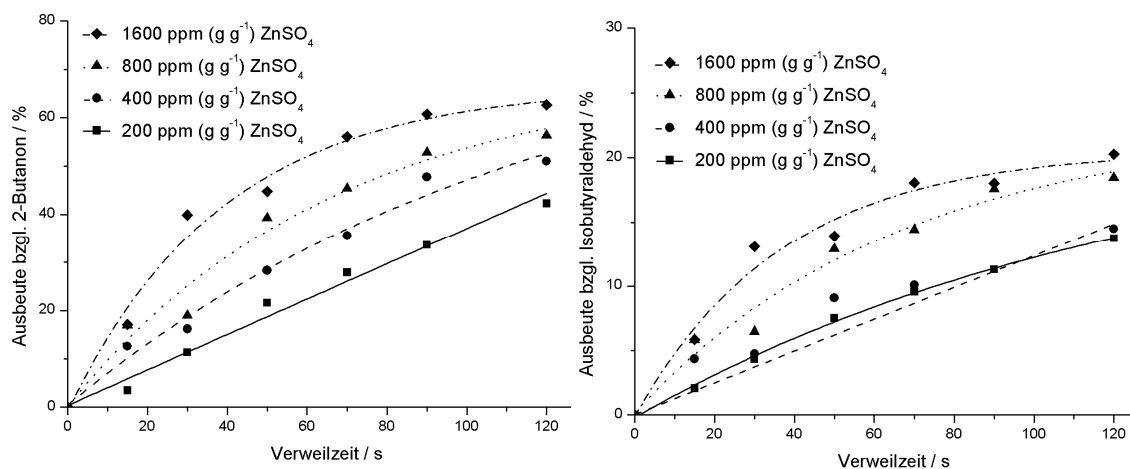


Abbildung 4-28: Ausbeute bzgl. 2-Butanon (rechts) und Isobutyraldehyd (links) in Abhängigkeit von der Verweilzeit für unterschiedliche Zinksulfatkonzentrationen bei 320 °C und 34 MPa.

Durch Erhöhung der Zinksulfatkonzentration kann die Ausbeute bzgl. beider Produkte nur gering gesteigert werden. Die maximale Ausbeute bzgl. 2-Butanon liegt bei 63 % und bzgl. Isobutyraldehyd bei 20 % (1600 ppm (g g^{-1}) ZnSO_4 , 120 s).

Die Ergebnisse zur Variation der Aluminiumsulfatkonzentration sind in Abbildung 4-29 und Abbildung 4-30 dargestellt.

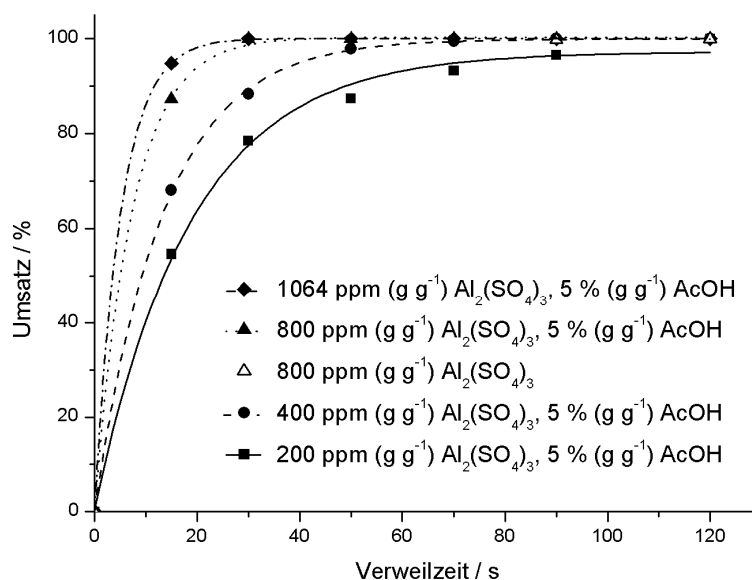


Abbildung 4-29: Umsatz in Abhängigkeit von der Verweilzeit für unterschiedliche Aluminiumsulfatkonzentration bei 320 °C und 34 MPa.

Selbst mit einer geringen Aluminiumsulfatkonzentration von 200 ppm (g g^{-1}) kann bei einer Verweilzeit von 120 s ein vollständiger Umsatz erreicht werden, wobei eine Konzentrationserhöhung zu keiner Umsatzsteigerung führt. Um einen Einfluss der Essigsäure auszuschließen, wurden Stichversuche mit 800 ppm (g g^{-1}) Aluminiumsulfat ohne Essigsäure durchgeführt. Die erhaltenen Umsätze und Ausbeuten führen zu Ergebnissen analog den Versuchen mit 5 % (g g^{-1}) Essigsäure.

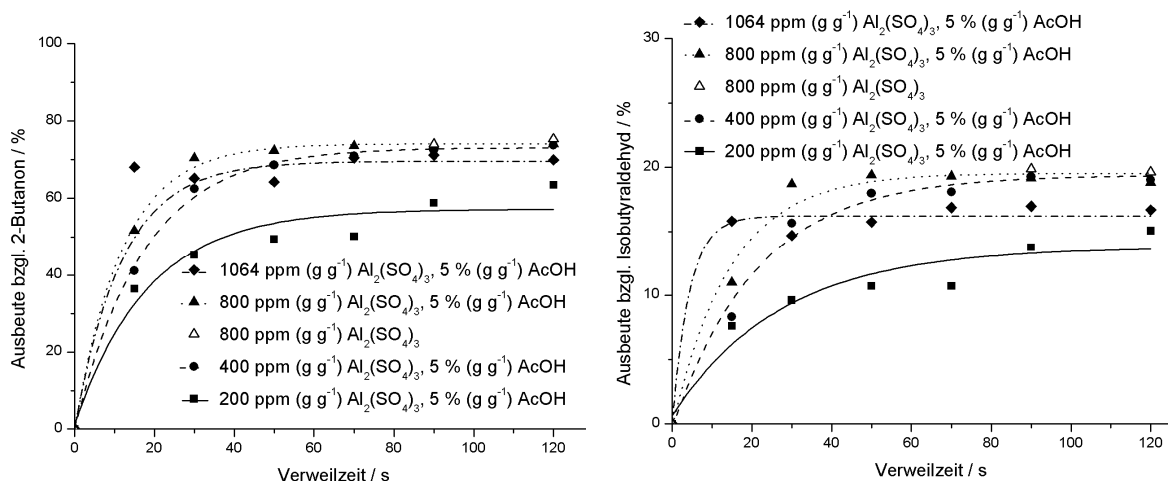


Abbildung 4-30: Ausbeute bzgl. 2-Butanon (links) und bzgl. Isobutyraldehyd (rechts) in Abhängigkeit von der Verweilzeit für unterschiedliche Aluminiumsulfatkonzentrationen bei 320 °C und 34 MPa.

Während bei einer Erhöhung der Aluminiumsulfatkonzentration von 200 auf 400 ppm (g g^{-1}) eine geringe Ausbeutesteigerung bzgl. 2-Butanon 63 auf 73 % und bzgl. Isobutyraldehyd von 15 auf 19 % beobachtet werden kann, führen weitere Konzentrationserhöhungen zu ähnlichen Ergebnissen.

Die Reaktorproben mit Aluminiumsulfat enthielten einen weißen Feststoff, der durch Säurezusatz nicht gelöst werden konnte.

Die Bildung von gasförmigen Produkten wurde erst ab einer Temperatur von 400 °C und 34 MPa in Gegenwart von 800 ppm (g g^{-1}) Aluminiumsulfat beobachtet. (Abbildung 4-31).

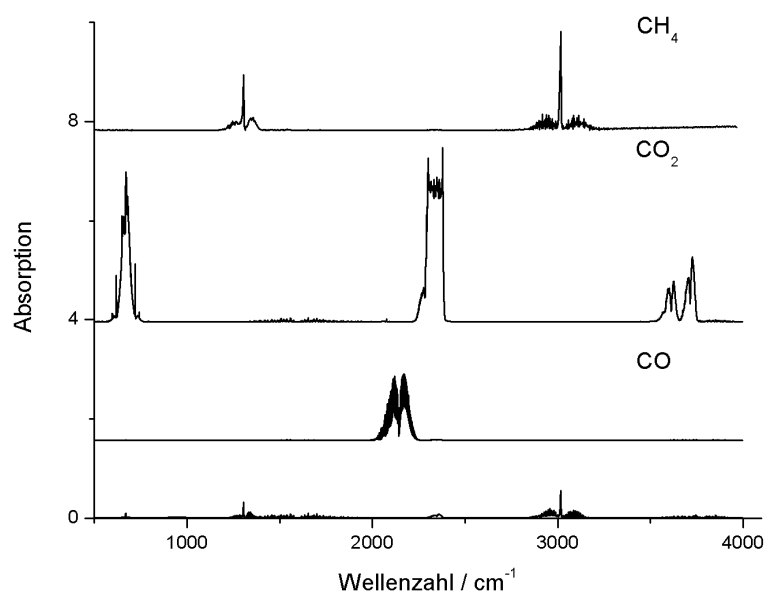


Abbildung 4-31: FT-IR-Spektrum der Gasphase im Vergleich zu den Referenzspektren Kohlenmonoxid, Kohlendioxid und Methan.

Der Anteil gasförmiger Produkte ist gering. Ein Vergleich des FT-IR-Spektrums mit den Referenzspektren legt die Vermutung nahe, dass mittels Dampf-Reformieren und Fragmentierungsreaktionen Methan und Kohlenstoffdioxid in geringen Mengen gebildet werden.

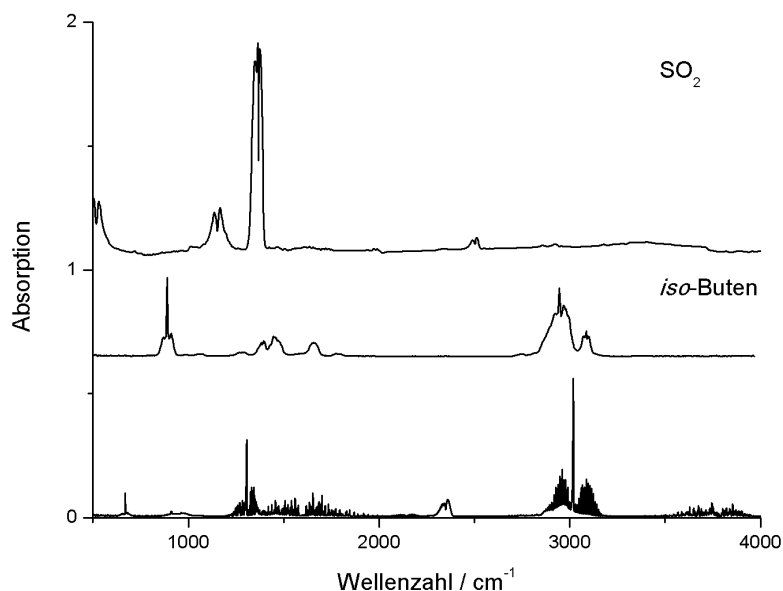


Abbildung 4-32: FT-IR-Spektrum der Gasphase im Vergleich zu den Referenzspektren iso-Buten und Schwefeldioxid.

Ein Vergleich mit dem Referenzspektrum *iso*-Buten legt die Vermutung nahe, dass 2,3-Butandiol zu *iso*-Buten fragmentiert (Abbildung 4-32).

Valenzschwingungen bei ungefähr 2550 - 2600 cm⁻¹ für die S-H Schwingungen sind im Spektrum nicht zu erkennen, so dass die Bildung von H₂S ausgeschlossen werden kann. Auch ein Vergleich mit dem Referenzspektrum von Schwefeldioxid zeigt, dass die Reaktorprobe kein Schwefeldioxid enthält. Dies legt die Vermutung nahe, dass Sulfat selbst bei einer Temperatur von 400 °C nicht zu gasförmigen Produkten zersetzt wird.

Die Eisen(III)sulfatkonzentration wurde in einem Bereich von 200 bis 800 ppm (g g⁻¹) variiert. Eine Erhöhung der Konzentration von 200 auf 400 ppm (g g⁻¹) steigert den Umsatz um ca. 20 %.

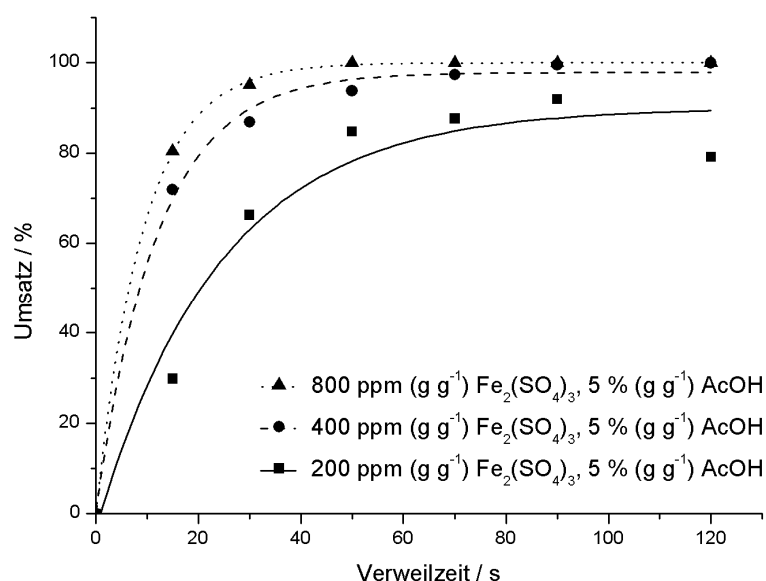


Abbildung 4-33: Umsatz in Abhängigkeit von der Verweilzeit für unterschiedliche Eisen(III)sulfatkonzentrationen bei 320°C und 34 MPa.

Ähnlich wie der Umsatz kann eine Konzentrationssteigerung von 200 auf 400 ppm (g g^{-1}) Aluminiumsulfat die Ausbeute bzgl. 2-Butanon um 20 % erhöhen.

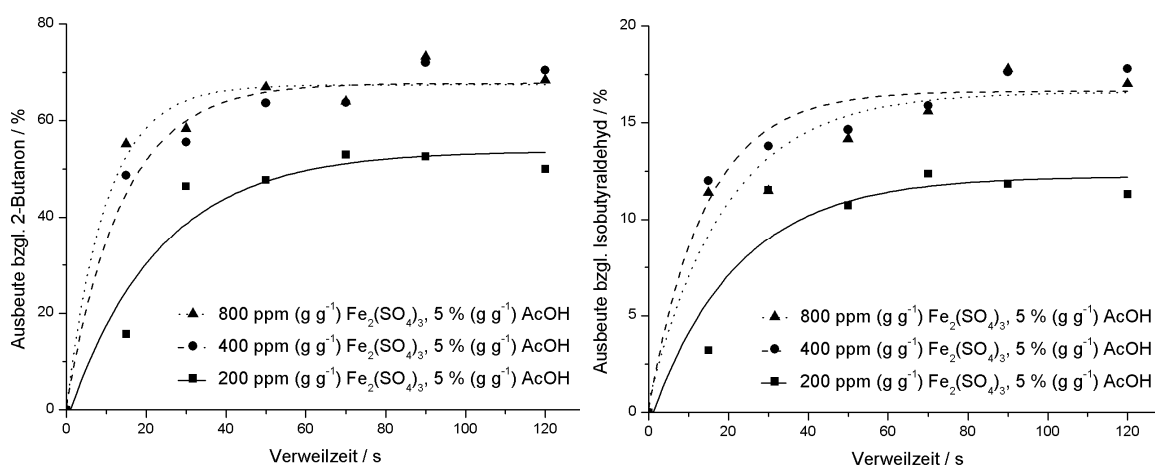


Abbildung 4-34: Ausbeute bzgl. 2-Butanon (rechts) und bzgl. Isobutyraldehyd (links) in Abhängigkeit von der Verweilzeit für unterschiedliche Eisen(III)sulfatkonzentrationen bei 320 °C und 34 MPa.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass eine Erhöhung der Metallsulfatkonzentration zu keiner deutlichen Umsatz- bzw. Ausbeuteerhöhung führt und das Selektivitätsverhalten bzgl. beider Produkte nicht beeinflusst wird.

Um Informationen zu bekommen ob der positive Einfluss der Metallsulfate auf das Sulfatanion zurückgeführt werden kann, wurde der Einfluss verschiedener Metallnitratre und

Metallacetate untersucht. Als Metallnitrate wurden jeweils 5 mmol L⁻¹ Mangan-, Nickel-, Chrom (III), Cer(III)-, Zink- und Kupfernitrat verwendet.

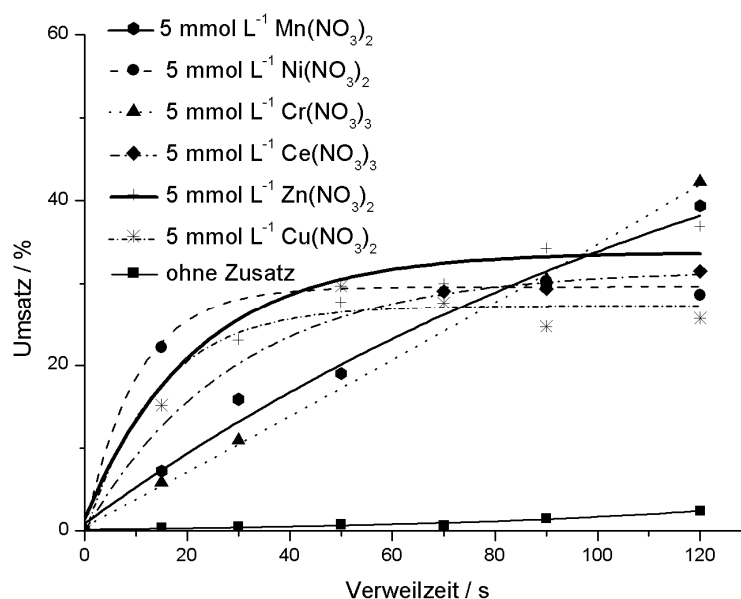


Abbildung 4-35: Umsatz in Abhängigkeit von der Verweilzeit in Gegenwart unterschiedlicher Metallnitrate.

Alle eingesetzten Metallnitrate zeigten im Vergleich zur Umsetzung ohne Salzzusatz einen ähnlichen positiven Einfluss. Unter Zusatz von Chromnitrat beträgt der höchste Umsatz 42 %, der mit dieser Apparatur erreicht wird.

Betrachtet man das Selektivitäts-Verweilzeit-Diagramm in Abbildung 4-36, so ist ein unterschiedlicher Einfluss der Metallnitratre auf das Selektivitätsverhalten zu erkennen.

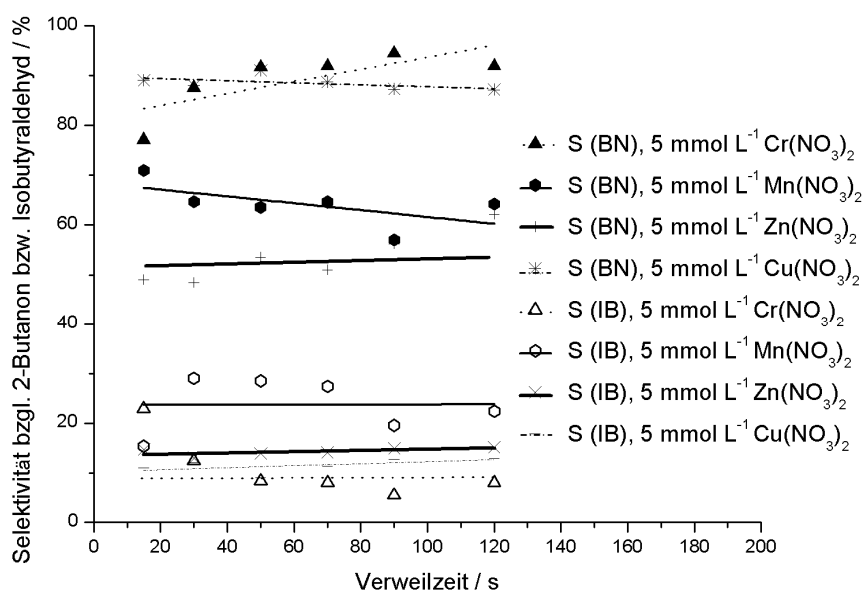


Abbildung 4-36: Selektivität in Abhängigkeit von der Verweilzeit in Gegenwart der unterschiedlichen Metallnitratre bei 320 °C und 34 MPa.

Unter Zusatz von Kupfer- bzw. Chromnitrat werden maximale Selektivitäten von ca. 90% erreicht, wohingegen bezüglich des Isobutyraldehyds die Selektivität reduziert wird. Diese Metallnitratre führen zwar zu guten Selektivitäten bzgl. des Hauptproduktes jedoch bei geringem Umsatz.

Der Umsatz-Verweilzeit-Verlauf für verschiedene Metallacetate ist in Abbildung 4-37 zu sehen.

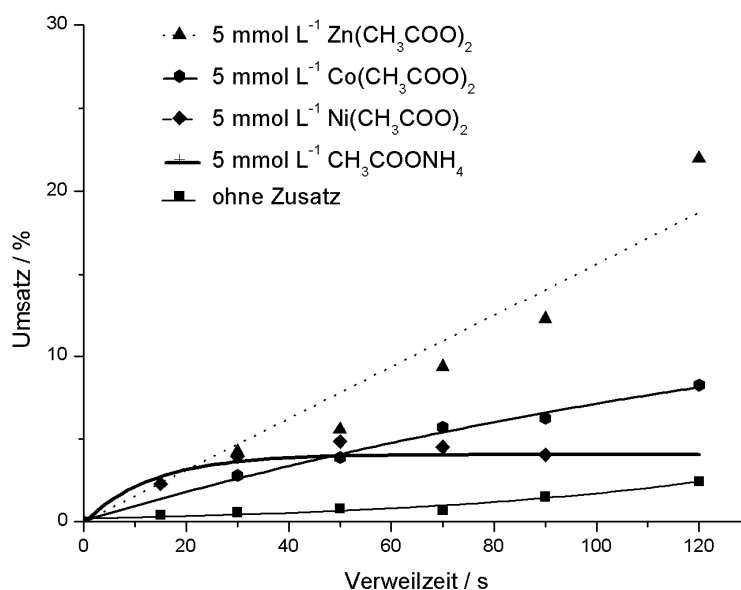


Abbildung 4-37: Umsatz in Abhängigkeit von der Verweilzeit für unterschiedliche Metallacetate bei 320 °C und 34 MPa.

Während der Einfluss von Cobalt-, Nickel- und Ammoniumacetat im Vergleich zur Umsetzung ohne Elektrolytzusatz eher gering ist, kann durch Zugabe von Zinkacetat ein Umsatzanstieg auf ca. 22 % festgestellt werden. Der Zusatz von Kupferacetat führte zu einer Reaktionsinhibierung, da in Anwesenheit von Kupferacetat keine Umsetzung des 2,3-Butandiols stattfand.

Betrachtet man die Ausbeute-Verweilzeit-Diagramme bzgl. beider Produkte (2-Butanon, links; Isobutyraldehyd, rechts), so erhöhen Zink- und Cobaltacetat die Ausbeute bzgl. 2-Butanon ($Y(\text{BN}) = 13\%$ unter Zusatz von $5 \text{ mmol L}^{-1} \text{ Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$; $Y(\text{BN}) = 8\%$, unter Zusatz von $5 \text{ mmol L}^{-1} \text{ Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2$). Weiterhin kann die Bildung von Isobutyraldehyd nur unter Zugabe von Zinkacetat beobachtet werden, die höchste Ausbeute bzgl. Isobutyraldehyd, die in dieser Apparatur erreicht wird, beträgt ca. 6% .

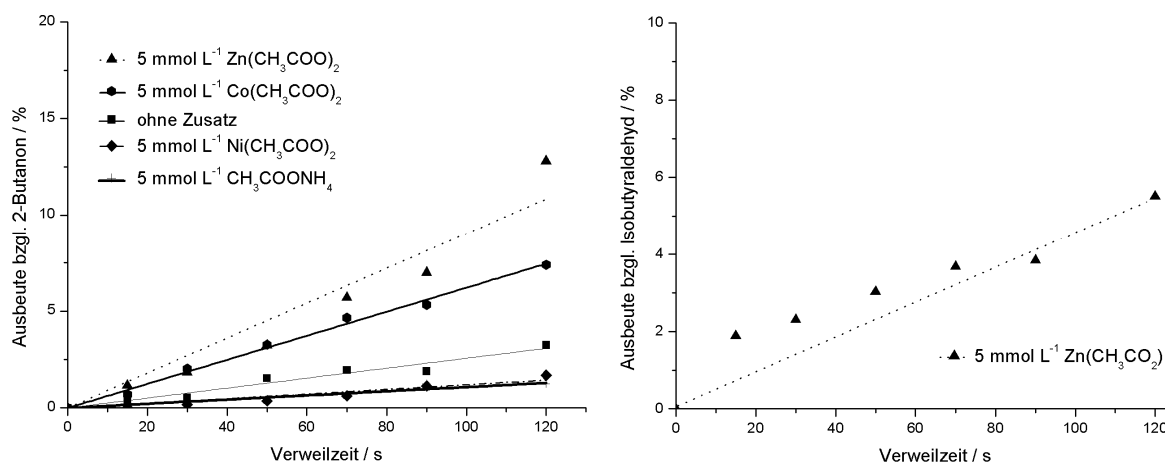


Abbildung 4-38: Ausbeute bzgl. 2-Butanon (links) und bzgl. Isobutyraldehyd (rechts) in Abhängigkeit von der Verweilzeit für unterschiedliche Metallacetate bei 320°C und 34 MPa .

4.1.4.2.2. Einfluss verschiedener Anionen

Der Einfluss verschiedener Ammoniumsalze wurde untersucht. Es wurde Diammoniumsulfat, Ammoniumhydrogensulfat, -dihydrogenphosphat, -alaun und -acetat eingesetzt.

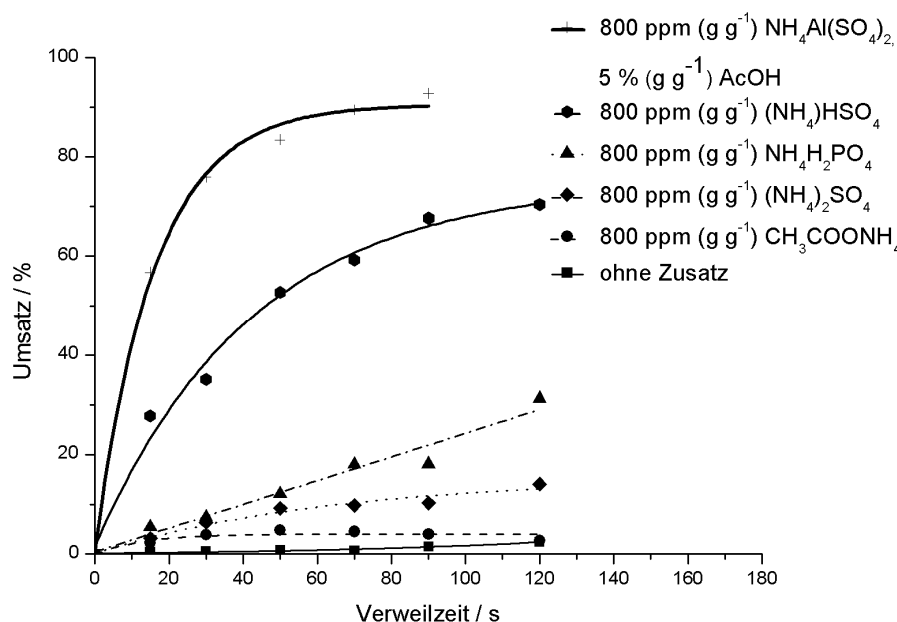


Abbildung 4-39: Umsatz in Abhängigkeit von der Verweilzeit für unterschiedliche Ammoniumsalze bei 320 °C und 34 MPa.

Um eine kontinuierliche Durchführung zu ermöglichen und zur Reduzierung der Aluminiumhydroxidbildung wurde der Einfluss von Ammoniumalaun in wässriger 5 % (g g^{-1}) Essigsäurelösung untersucht. Der maximale Umsatz beträgt ca. 90 %. Eine deutliche Umsatzsteigerung um fast 70 % kann auch in Gegenwart von Ammoniumhydrogensulfat erreicht werden. Ammoniumacetat zeigt keinen Einfluss auf Umsatz und Ausbeute und führt zu nahezu ähnlichen Ergebnissen wie ohne Salzzusatz.

Es konnte kein unterschiedliches Selektivitätsverhalten in Gegenwart der Ammoniumsalze festgestellt werden und folglich wird in Abbildung 4-40 der Ausbeute-Verweilzeit-Verlauf bzgl. beider Produkte gezeigt.

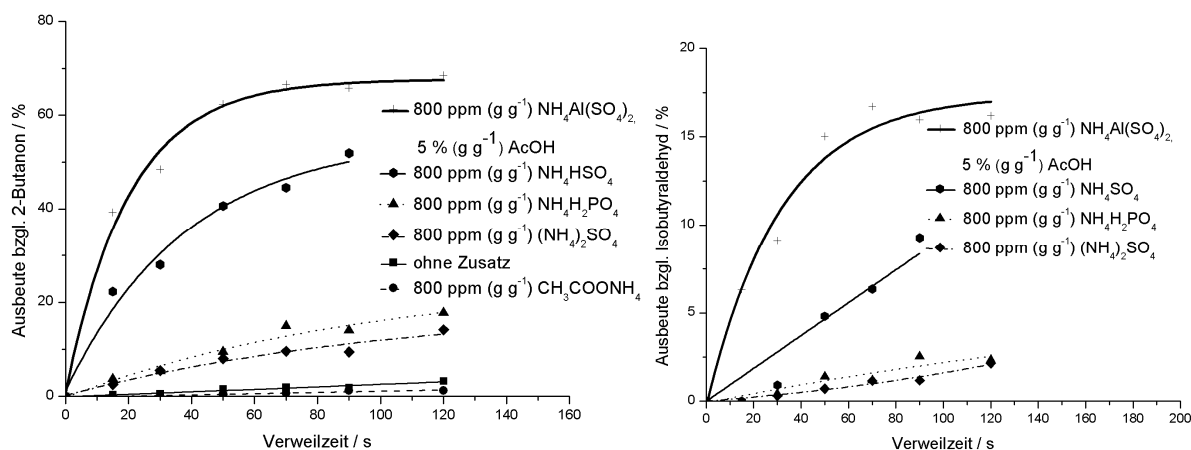


Abbildung 4-40: Ausbeute bzgl. 2-Butanon (links) und Isobutyraldehyd (rechts) in Abhängigkeit von der Verweilzeit für unterschiedliche Ammoniumsalze bei 320 °C und 34 MPa.

Der Einfluss der Ammoniumsalze auf die Ausbeuten bzgl. beider Produkte ähnelt dem Einfluss auf die Umsetzung. Maximale Ausbeuten ($Y(\text{BN}) = 70\%$, $Y(\text{IB}) = 20\%$) können unter Zusatz von Ammoniumalaun erreicht werden. Auch die Anwesenheit von Ammoniumhydrogensulfat erhöht die Ausbeute bzgl. 2-Butanon auf 40 % und bzgl. Isobutyraldehyd auf 3 %.

Aufgrund der Umsatz- und Ausbeutesteigerung unter Ammoniumhydrogensulfatzusatz wurde dieses im Bereich von 200 - 1600 ppm (g g^{-1}) eingesetzt.

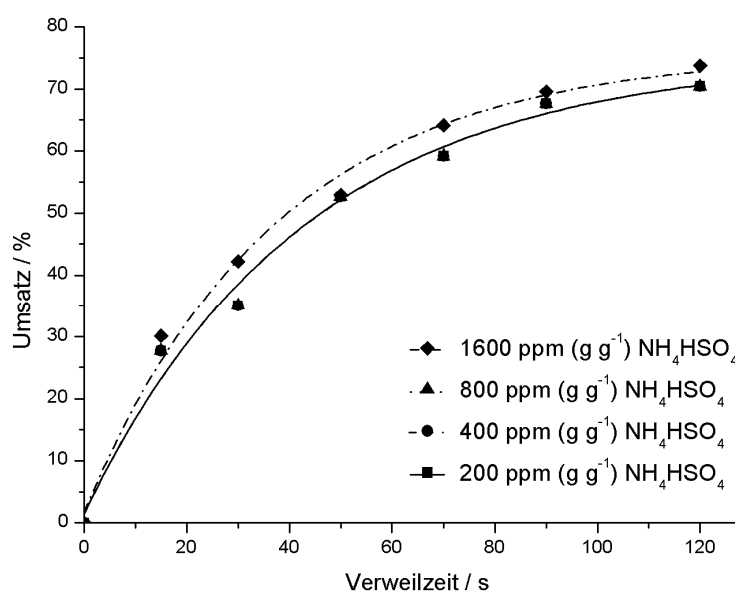


Abbildung 4-41: Umsatz in Abhängigkeit von der Verweilzeit für unterschiedliche Ammoniumhydrogensulfatkonzentrationen bei 320 °C und 34 MPa.

Der Umsatz-Verweilzeit-Verlauf für die unterschiedlichen Ammoniumhydrogensulfatkonzentrationen wird in Abbildung 4-42 gezeigt, eine Konzentrationserhöhung führt zu keiner Umsatzsteigerung.

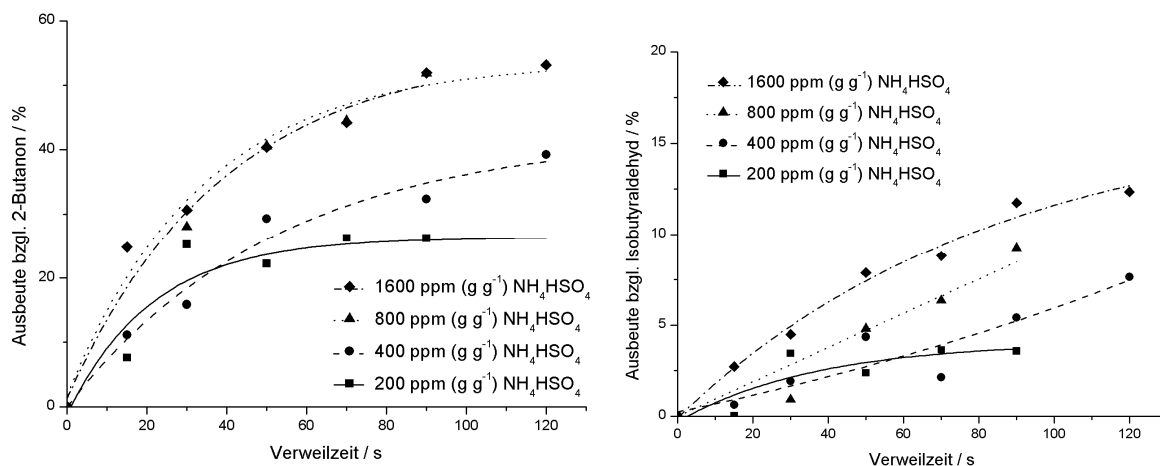


Abbildung 4-42: Ausbeute bzgl. 2-Butanon (links) und bzgl. Isobutyraldehyd (rechts) in Abhängigkeit von der Verweilzeit für unterschiedliche Ammoniumhydrogensulfatkonzentrationen bei 320 °C und 34 MPa.

Im Gegensatz zum Umsatz-Verweilzeit-Verlauf kann mit steigender Ammoniumhydrogensulfatkonzentration die Ausbeute bzgl. beider Produkte erhöht werden.

Die höchste Ausbeute bzgl. 2-Butanon, die in dieser Apparatur erreicht wird, beträgt 53 % und bzgl. Isobutyraldehyd 12 % unter Zugabe von 1600 ppm (g g^{-1}) Ammoniumhydrogensulfat.

Wie aus Kapitel 4.1.4.2.1 ersichtlich kann ein unterschiedlicher Einfluss der verschiedenen Anionen auf Umsatz und Ausbeute festgestellt werden. Der Einfluss der Anionen soll am Beispiel verschiedener Zinksalze gezeigt werden. Es wurden jeweils 5 mmol L^{-1} Zinkacetat, -nitrat und -sulfat verwendet.

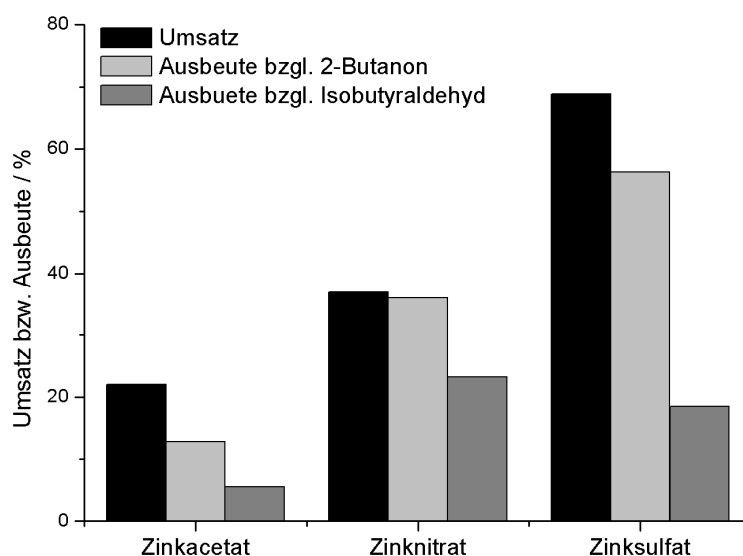


Abbildung 4-43: Umsatz bzgl. *rac-meso*-2,3-Butandiol und Ausbeuten bzgl. 2-Butanon und Isobutyraldehyd für die unterschiedlichen Zinksalze bei 320 °C, 34 MPa und nach 120 s.

Aus Abbildung 4-43 ist ersichtlich, dass die besten Ergebnisse in Gegenwart von Zinksulfat ($X = 69 \%$, $Y \text{ (BN)} = 56 \%$ und $Y \text{ (IB)} = 18 \%$) erzielt werden, wohingegen das Acetatsalz zu geringsten Umsätzen und Ausbeuten führt ($X = 22 \%$, $Y \text{ (BN)} = 12 \%$ und $Y \text{ (IB)} = 5 \%$). Umsatz und Ausbeute nehmen entsprechend folgender Reihenfolge $\text{CH}_3\text{COO}^- < \text{NO}_3^- < \text{SO}_4^{2-}$ ab. Ein unterschiedliches Selektivitätsverhalten für die verschiedenen Zinksalze konnte nicht beobachtet werden. Ein ähnliches Verhalten konnte auch für die entsprechenden Nickel- und Kupfersalze festgestellt werden.

Um eine Zersetzung der Anionen auszuschließen wurde die Bildung von gasförmigen Produkten in Abhängigkeit der Temperatur untersucht. Erst ab einer Temperatur von 400°C und bei 34 MPa konnte eine geringe Gasbildung für eine wässrige Zinkacetat- und Zinknitratlösung festgestellt werden.

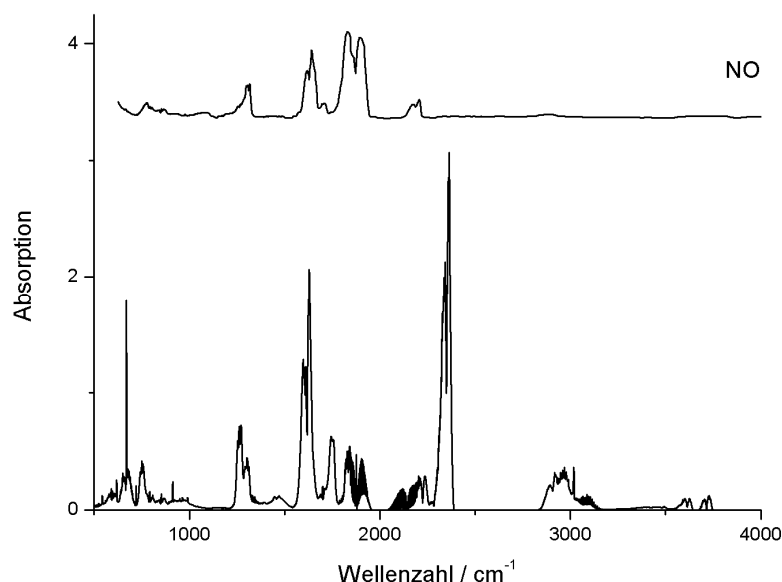


Abbildung 4-44: FT-IR-Spektrum einer wässrigen Zinknitratlösung und dem Referenzspektrum von Stickstoffmonoxid.

Ein Vergleich des FT-IR-Spektrums der Gasphase mit dem Referenzspektrum von Stickstoffmonoxid in Abbildung 4-44 zeigt, dass die Nitrate unter diesen Reaktionsbedingungen zu Stickstoffmonoxid umgesetzt werden. Valenzschwingungen bzgl. des Stickstoffdioxids sind bei einer Wellenlänge von 1500 cm^{-1} typisch. Auch in diesem Bereich sind Banden zu erkennen, dass durchaus die Zersetzung zu Stickstoffdioxid denkbar ist. Im Spektrum konnte Methan, Kohlenstoffdioxid und -monoxid nachgewiesen werden. Dies ist vermutlich auf eine undichte Gaszelle zurückzuführen.

Die Ergebnisse bzgl. der Gasphase zur Stabilitätsuntersuchung des Zinkacetats sind in Abbildung 4-45 dargestellt. Bei Versuchen mit Zinkacetat bei 400°C und 34 MPa war die

Gasbildung noch geringer im Vergleich zu den Experimenten mit der wässrigen Zinknitratlösung. Es konnte eine geringe Zersetzung des Acetats vor allem zu Kohlenstoffdioxid festgestellt werden kann.

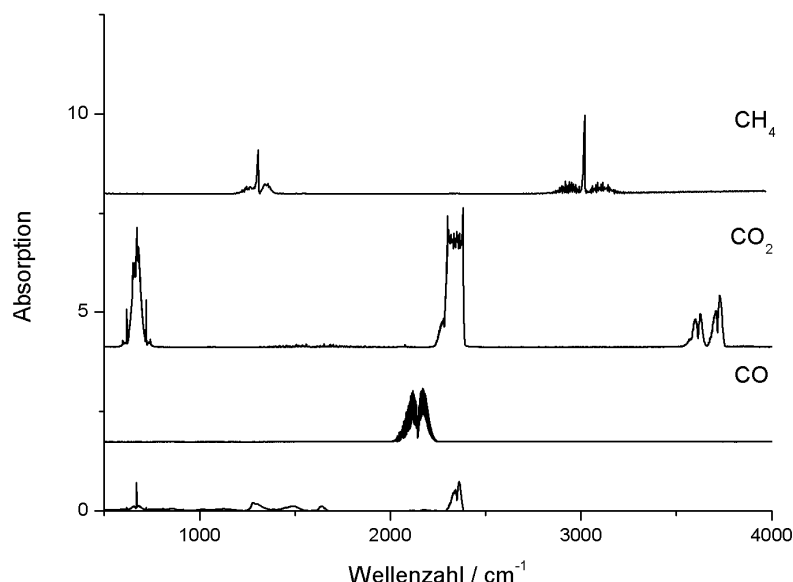


Abbildung 4-45: FT-IR-Spektrum einer wässrigen Zinkacetatlösung und dem Referenzspektren von Stickstoffmonoxid.

Abschließend kann festgestellt werden, dass bei 320 °C und 34 MPa das Acetat- und Nitratsalz stabil waren und dessen Zersetzung als Ursache für die verminderte katalytische Aktivität ausgeschlossen werden kann.

4.1.5. Heterogene Katalyse

Der Einfluss heterogener Katalysatoren wurde in einem Autoklav bei 350 °C, 25 MPa und einer Verweilzeit von 30 min durchgeführt. Die Eduktkonzentration betrug 0,5 % (g g⁻¹) 2,3-Butandiol. Es wurde die katalytische Aktivität von Niobpentoxid und den beiden Zeolithen (0,5 g jeweils von Zeolith H-MFI 27 und H-BEA-25 Zeolith) untersucht. Die Ergebnisse für die unterschiedlichen heterogenen Katalysatoren sind in der folgenden Abbildung dargestellt.

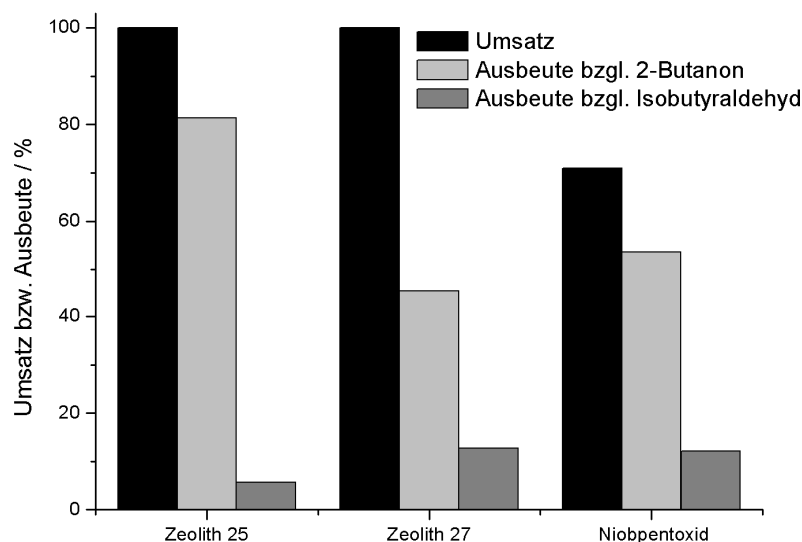


Abbildung 4-46: Umsatz und Ausbeute bzgl. beider Produkte für die unterschiedlich eingesetzten Katalysatoren bei 350 °C und 25 MPa.

Die Versuche mit den unterschiedlichen Zeolithen zeigen eine höhere Aktivität im Vergleich zum Niobpentoxid und führen zu vollständigem Umsatz. Maximale Selektivitäten von ca. 80 % bzgl. 2-Butanon werden mit Zeolith 25 erreicht. Die Bildung des Nebenprodukts Isobutyraldehyd wird nahezu unterdrückt. Zeolith H-MFI 27 und Niobpentoxid führen zu ähnlichen Selektivitäten bzgl. 2-Butanon und Isobutyraldehyd. Optisch hat sich das Aussehen der Zeolithkatalysatoren sich nach den Versuchen verändert. Während vor der Reaktion der Katalysator als Pelletform vorlag, existierte am Ende der Reaktion ein feinkörniges Pulver. Die Stabilität der Katalysatoren wurde mittels DRIFT-Spektroskopie untersucht, um strukturelle Veränderungen nachweisen zu können.

Ein Vergleich der unbehandelten Zeolithprobe mit der unbehandelten Probe ist in Abbildung 4-47 dargestellt.

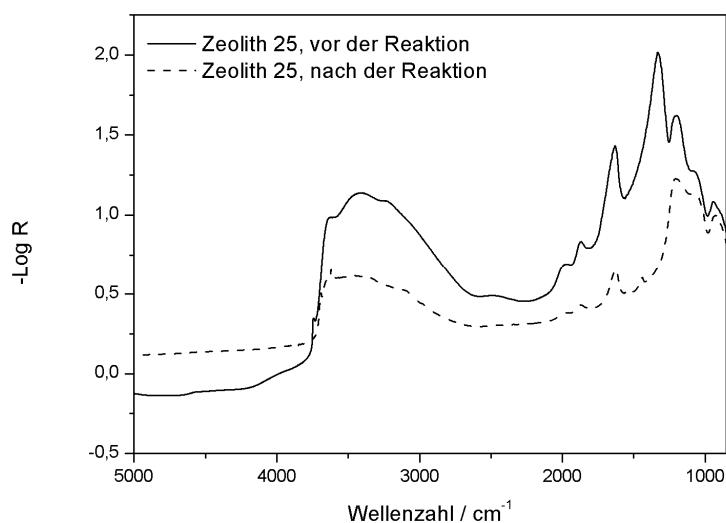


Abbildung 4-47: Spektrum des Zeolithen vor und nach der Reaktion mit Kaliumbromid als Referenz.

Die Schulter bei 3617 cm^{-1} kann der Si-OH-Al-Gruppe zugeordnet werden. Diese wird auch als OH-Brücke oder Brönsted-acides Zentrum bezeichnet. Die Schulter bei 3220 cm^{-1} zeigt die Schwingung der Si-OH-Al-Gruppe, die durch Eintausch von Protonen auf Gitterplätzen entsteht. Das Spektrum nach der Reaktion weist deutliche Intensitätsrückgänge der Banden bei 3420 cm^{-1} (Zentrum) mit einer Schulter bei 3617 und 3220 cm^{-1} . Die Banden bei 1950 , 1872 und 1612 cm^{-1} können den Zeolith-Obertönen zugeordnet werden [Long, 2000; Qi 2005]. Eine Intensitätsabnahme ist, vor allem im Bereich von $3000 - 4000 \text{ cm}^{-1}$, zu erkennen. Der Rückgang der Intensität lässt eine teilweise Zersetzung des Zeolithen vermuten. Mögliche Zersetzungsprodukte sind Kieselgel, Siliciumdioxid und Aluminiumhydroxide.

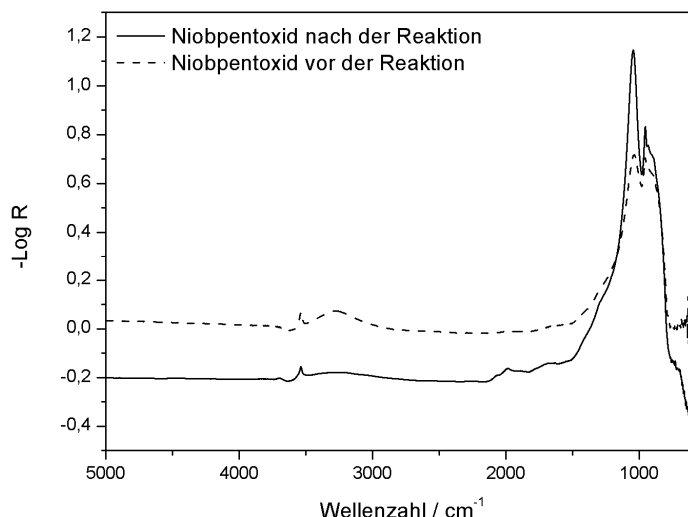


Abbildung 4-48: Spektrum von Niobpentoxid vor und nach der Reaktion mit Kaliumbromid als Referenz.

Schwingungen bei 980 cm^{-1} (Abbildung 4-48) können der Nb=O-Schwingung zugeordnet werden. Ein Vergleich der Reaktorprobe nach Umsetzung mit dem unbehandelten Niobpentoxid zeigt einen Intensitätsrückgang dieser Schwingung (Abbildung 4-48). Auch die Bildung einer neuen Bande bei ungefähr 3200 cm^{-1} kann sowohl auf ein Hydrolyseprodukt aber auch auf ein Reduktionsprodukt hinweisen. Eine genaue Zuordnung ist mit den bisher durchgeführten Versuchen nicht möglich.

Abschließend kann festgestellt werden, dass die Katalysatoren unter diesen Reaktionsbedingungen nicht stabil sind.

4.2. Dehydratisierung von 2-Methyl-1,3-Propandiol

4.2.1. Allgemeines und Voruntersuchung

Als Edukt wurde $0,5\%$ (g g^{-1}) 2-Methyl-1,3-Propandiol eingesetzt. Isobutyraldehyd **5** entsteht als Hauptprodukt und n-Butyraldehyd **6** als Nebenprodukt (Abbildung 4-49).

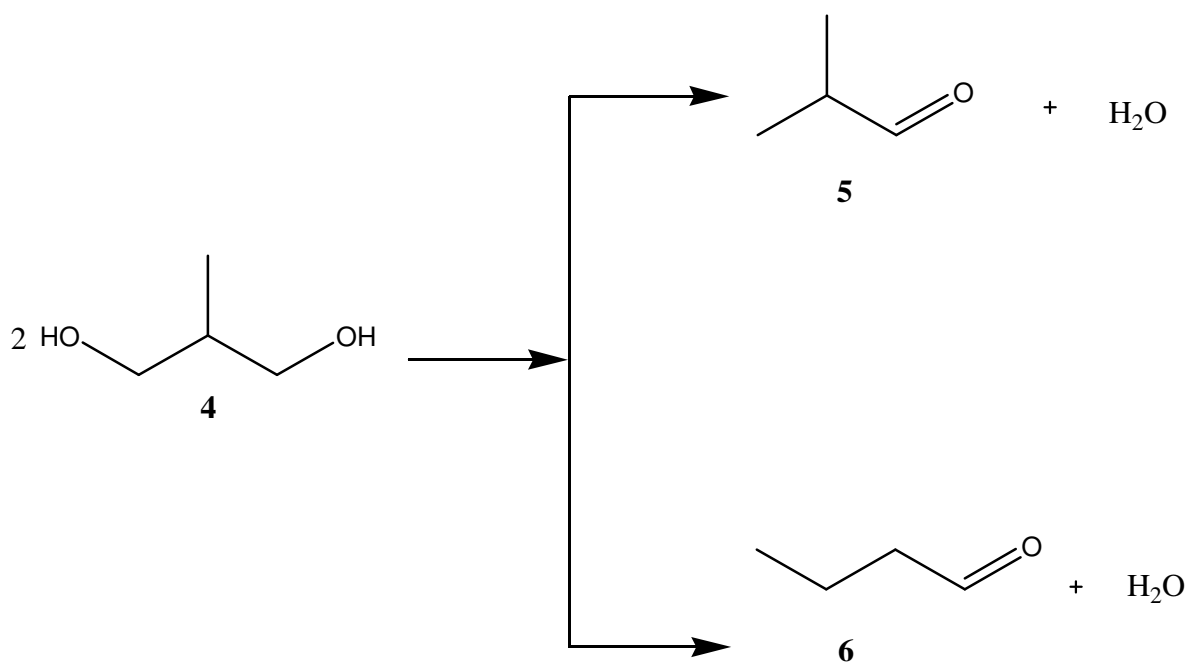


Abbildung 4-49: Reaktionsschema zur Dehydratisierung von 2-Methyl-1,3-Propandiol.

Die Produkte wurden qualitativ mittels NMR-Spektroskopie und HPLC-Chromatographie bestimmt. Die quantitative Auswertung erfolgte mit Hilfe eines HPLC-Systems. Der entsprechende Reaktionsverlauf wird durch die Konzentrations-Verweilzeit-Kurven in Abbildung 4-50 belegt.

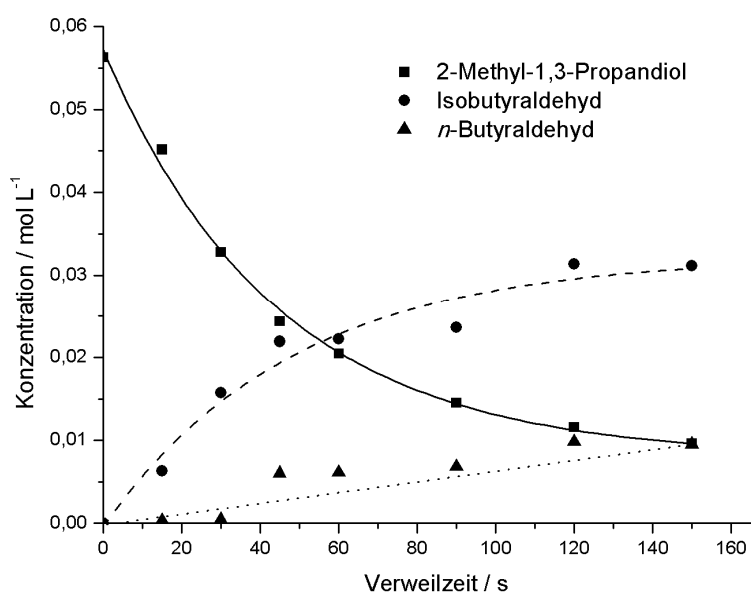


Abbildung 4-50: Konzentrations-Verweilzeit-Verlauf für die Dehydratisierung von 2-Methyl-1,3-Propandiol bei 380 °C, 34 MPa und mit 800 ppm (g g^{-1}) Zinksulfat.

In Abbildung 4-51 ist exemplarisch ein HPLC-Chromatogramm einer Reaktorprobe dargestellt.

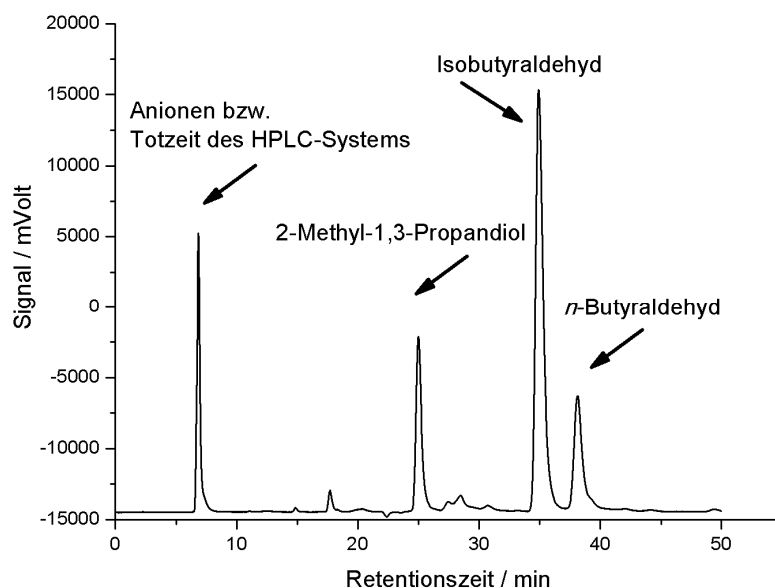


Abbildung 4-51: Chromatogramm einer wässrigen Reaktorprobe von 0,5% (g g^{-1}) 2-Methyl-1,3-Propandiol bei 380 °C, 34 MPa und mit 800 ppm (g g^{-1}) ZnSO_4 .

Die Reaktorproben wurden vor ihrer Charakterisierung mittels des HPLC-Systems unverdünnt mit Ionentauscher behandelt.

4.2.2. Temperatur- und Druckeinfluss

Der Temperatureinfluss wurde im Bereich von 300 - 400 °C bei 34 MPa unter Zugabe von 400 ppm (g g^{-1}) Zinksulfat untersucht.

Der Druck wurde im Bereich von 25 - 34 MPa bei 380 °C unter Zusatz von 400 ppm (g g^{-1}) Zinksulfat variiert. In Abbildung 4-52 ist der Umsatz in Abhängigkeit von der Verweilzeit für unterschiedliche Temperaturen dargestellt.

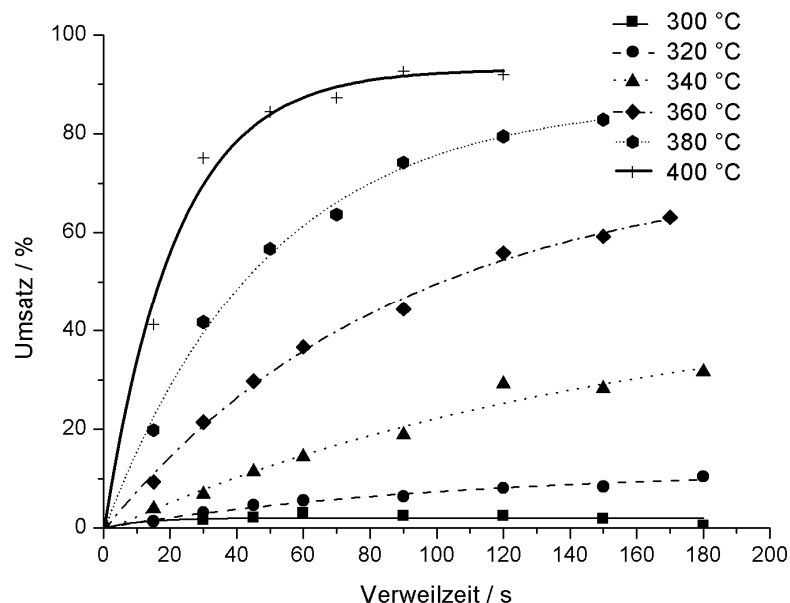


Abbildung 4-52: Einfluss verschiedener Temperaturen in Abhängigkeit von Umsatz und Verweilzeit bei 34 MPa und 400 ppm (g g^{-1}) ZnSO_4 .

Es konnte festgestellt werden, dass ohne Zugabe von Zinksulfat keine Umsetzung des 2-Methyl-1,3-Propandiols erfolgt. Weiterhin ist zu erkennen, dass mit zunehmender Temperatur und Verweilzeit deutliche Umsatzerhöhungen erzielt werden können. Während in einem Temperaturbereich von 300 - 400 °C die Umsatz-Verweilzeit-Kurven noch eng beieinander liegen, lässt sich bei 400 °C, 34 MPa und nach 120 s eine Umsatzsteigerung auf ca. 90 % verzeichnen.

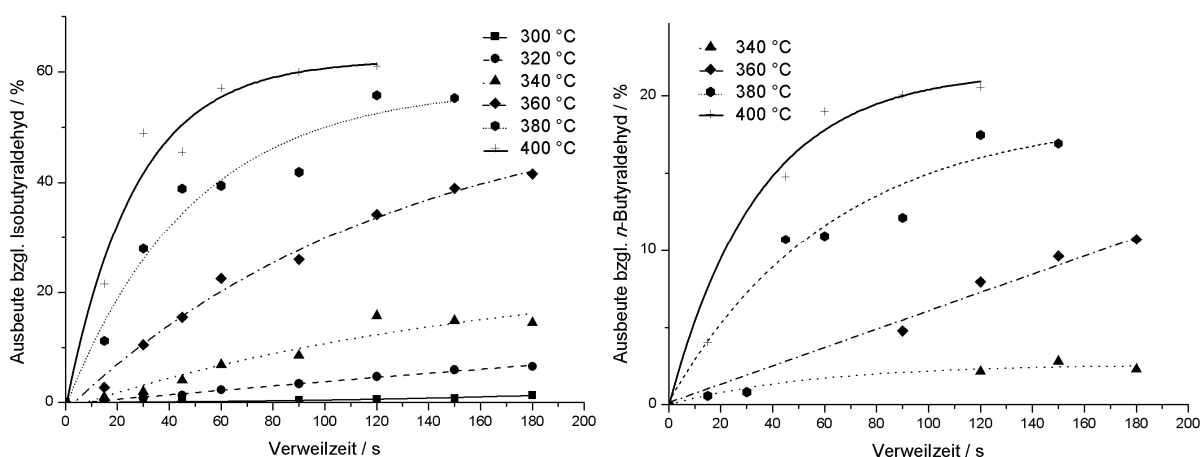


Abbildung 4-53: Ausbeute bzgl. Isobutyraldehyd (links) und *n*-Butyraldehyd (rechts) in Abhängigkeit von der Verweilzeit für verschiedene Temperaturen bei 34 MPa und mit 400 ppm (g g^{-1}) ZnSO_4 .

Abbildung 4-53 zeigt die Ausbeute bzgl. Isobutyraldehyd und *n*-Butyraldehyd in Abhängigkeit für einen Temperaturbereich von 300 - 400 °C bei 34 MPa und mit 400 ppm (g g^{-1}). Vergleiche

man die Ausbeute-Verweilzeit-Kurven für beide Produkte kann die These bestätigt werden, dass Isobutyraldehyd **5** als Hauptprodukt entsteht. Die bevorzugte Bildung von Isobutyraldehyd ist darauf zurückzuführen, dass die Reaktion zum Isobutyraldehyd über das stabilere, tertiäre Carbokation verläuft, worüber das *n*-Butyraldehyd **6** aus einem sekundären Carbokation entsteht.

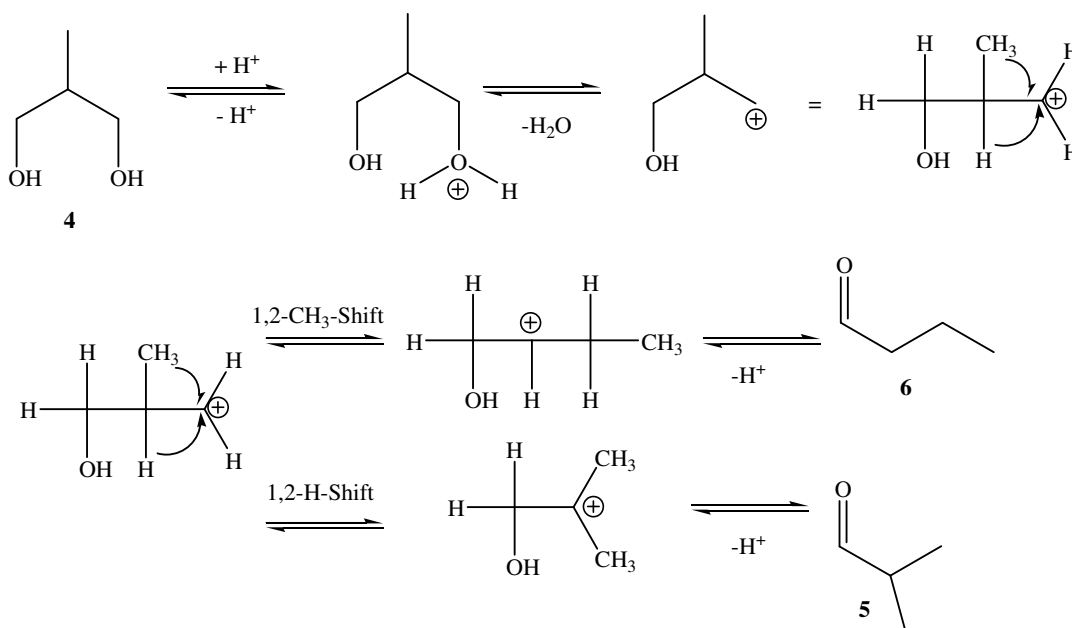


Abbildung 4-54: Reaktionsschema zur Bildung von Isobutyraldehyd und *n*-Butyraldehyd.

Die höchsten Ausbeuten bzgl. beider Produkte, die in dieser Apparatur erreicht werden, werden bei 400 °C und nach 90 s erlangt. Unter diesen Bedingungen beträgt die Ausbeute bzgl. Isobutyraldehyd 60 % und bzgl. *n*-Butyraldehyd 20 %. Ein Rückgang der TRC-Werte von ca. 100 % bei 300 °C auf ca. 70 % bei 400 °C deutet auf eine erhöhte Bildung gasförmiger Nebenprodukte hin.

Zur graphischen Ermittlung der Geschwindigkeitskonstanten wird als Reaktormodell ein idealer Rührkessel aufgrund der Verweilzeitverteilung verwendet. Die Reaktionsordnung bzgl. des 2-Methyl-1,3-Propandiol ist eins (siehe 4.2.3).

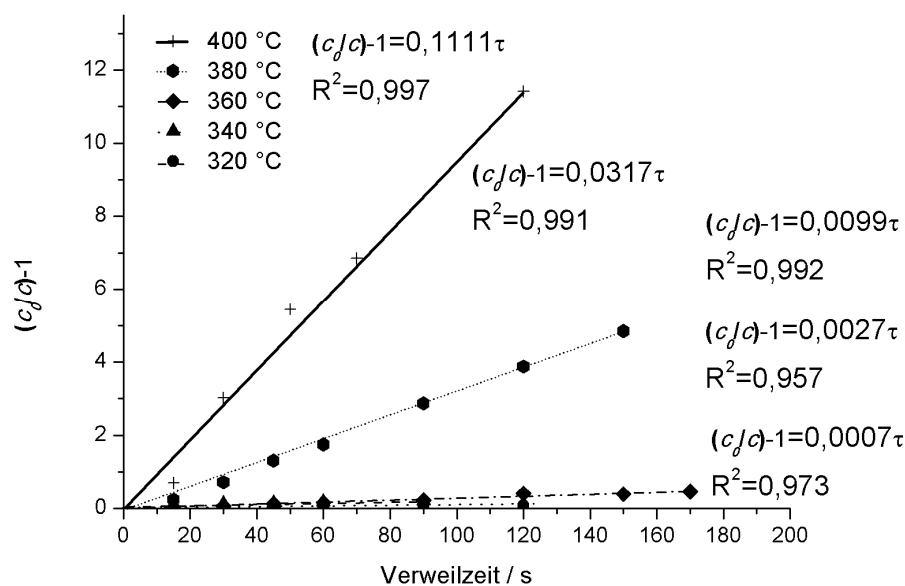


Abbildung 4-55: Auftragung von $(c_d/c)-1$ gegen die Verweilzeit mit Zusatz von 400 ppm (g g^{-1}) ZnSO_4 für einen Temperaturbereich von 320 - 400 °C bei 340 bar.

Die Aktivierungsenergie zur Dehydratisierung von 2-Methyl-1,3-Propandiol beträgt $209,0 \pm 2,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ und für den präexponentiellen Faktor ergibt sich ein Wert von $1,8 \cdot 10^{15} \pm 2 \cdot 10^{14} \text{ s}^{-1}$ ($R^2=0,999$).

Eine Variation des Drucks von 20 bis 40 MPa zeigte keinen erkennbaren Einfluss auf Umsatz und Selektivität bzgl. beider Produkte. Um eine Auswirkung des Drucks erkennen zu können, müsste dieser für einen größeren Bereich untersucht werden.

4.2.3. Einfluss von Edukt- und Zinksulfatkonzentration

Einfluss der Eduktkonzentration

Zur Bestimmung der Reaktionsordnung bzgl. 2-Methyl-1,3-Propandiol und Zinksulfat wurde die Methode der Anfangsgeschwindigkeit verwendet. Die Eduktkonzentration in einem Bereich von 5 - 200 g L⁻¹ mit 400 ppm (g g⁻¹) Zinksulfat variiert. Die Messungen erfolgten unter den folgenden Parametern:

- Temperatur: 380 °C,
- Druck: 34 MPa,
- Verweilzeit: 15 - 150 s.

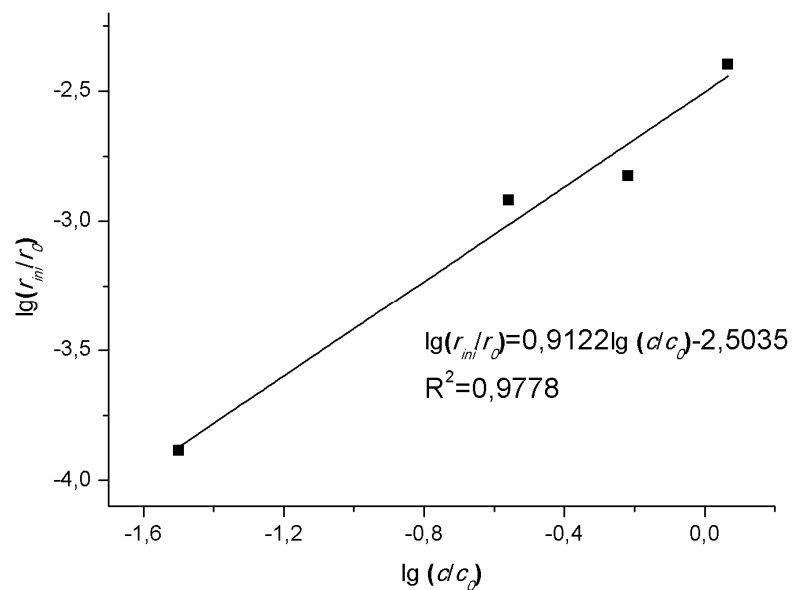


Abbildung 4-56: Auftragung zur Bestimmung der Reaktionsordnung bzgl. 2-Methyl-1,3-Propandiol.

Es ergibt sich eine Reaktionsordnung von ca. eins bzgl. des 2-Methyl-1,3-Propandiols.

Tabelle 4-7 enthält die Daten zur Bestimmung der Reaktionsordnung bzgl. der 2-Methyl-1,3-Propandiols.

Tabelle 4-7: Bestimmung der Reaktionsordnung bzgl. 2-Methyl-1,3-Propandiol unter Zusatz von 800 ppm (g g⁻¹) Zinksulfat bei 380 °C und 34 MPa.

c_0 2-Methyl-1,3-Propandiol, STP / mol L ⁻¹	c_0 2-Methyl-1,3-Propandiol, korrt, / mol L ⁻¹	r_{ini} / 10 ⁻³ ·mol L ⁻¹ s ⁻¹
0,055	0,0317	0,1302
0,550	0,276	1,205
1,100	0,606	1,493
2,200	1,164	3,996

In Tabelle 4-8 sind die ermittelten Parameter und Fehler zur Bestimmung der Reaktionsordnung zusammengefasst.

Tabelle 4-8: Zusammenfassung der ermittelten Parameter und Fehler zur Bestimmung der Reaktionsordnung bzgl. des 2-Methyl-1,3-Propandiols unter Zusatz von 800 ppm (g g⁻¹) Zinksulfat bei 380 °C und 34 MPa.

Parameter	Wert
Reaktionsordnung n	0,912
Fehler bzgl. der Reaktionsordnung n	0,098
Regressionskoeffizient	0,9663

Einfluss der Zinksulfatkonzentration

Der Einfluss der Zinksulfatkonzentration wurde im Bereich von 200 - 1600 ppm (g g⁻¹) untersucht. Nachfolgend sind in Abbildung 4-57 die Umsätze mit steigender Elektrolytkonzentration gegen die zugehörigen Verweilzeiten aufgetragen.

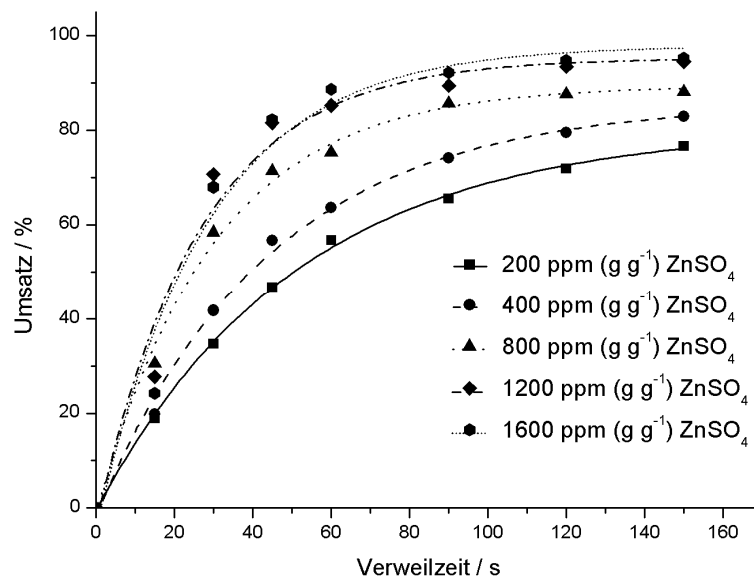


Abbildung 4-57: Einfluss der Zinksulfatkonzentration im Bereich von 200 - 1600 ppm (g g^{-1}) auf das Umsatz-Verweilzeit-Verhaltens bei 380 °C und 34 MPa.

Für 1600 ppm (g g^{-1}) Zinksulfat wird nach 150 s nahezu vollständiger Umsatz erreicht, wobei ein Zusatz von 200 ppm (g g^{-1}) Zinksulfat zu einem Umsatz von ca. 80 % führt. Bei kurzen Verweilzeiten liegen die TRC-Werte bei ca. 100 %. Bei langen Verweilzeiten ist ein Rückgang auf 75 % zu beobachten. Dies ist ein Indiz für die vermehrte Bildung von gasförmigen Nebenprodukten mit steigender Verweilzeit.

Die erhaltenen Ausbeuten in Abhängigkeit von der Verweilzeit für die unterschiedlichen Zinksulfatkonzentrationen sind in Abbildung 4-58 dargestellt.

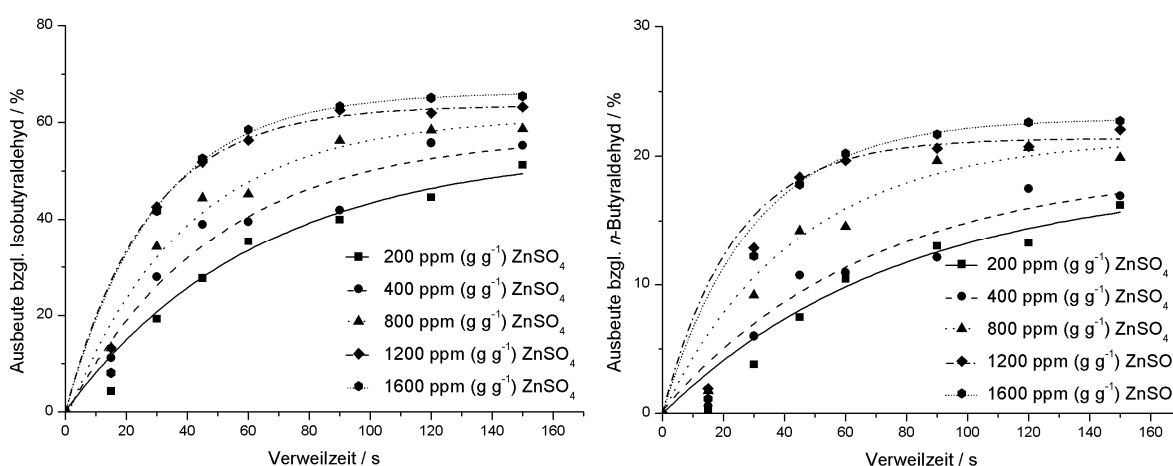


Abbildung 4-58: Ausbeute bzgl. Isobutyraldehyd (links) und *n*-Butyraldehyd (rechts) in Abhängigkeit von der Verweilzeit für unterschiedliche Zinksulfatkonzentrationen bei 380 °C und 34 MPa.

Die maximale Ausbeute bzgl. Isobutyraldehyd beträgt ca. 60 % und bzgl. *n*-Butyraldehyd ca. 20 %.

Mit einer erhöhten Zinksulfatkonzentration kann zwar Umsatz und Ausbeute bzgl. beider Produkte erhöht werden, aber ein signifikanter Einfluss auf die Selektivität kann nicht festgestellt werden.

Analog zur Bestimmung der Reaktionsordnung bzgl. des 2-Methyl-1,3-Propandiols wird die Reaktionsordnung bzgl. des Zinksulfates ermittelt. Es ergibt sich eine Reaktionsordnung bzgl. des Zinksulfates von 0,11.

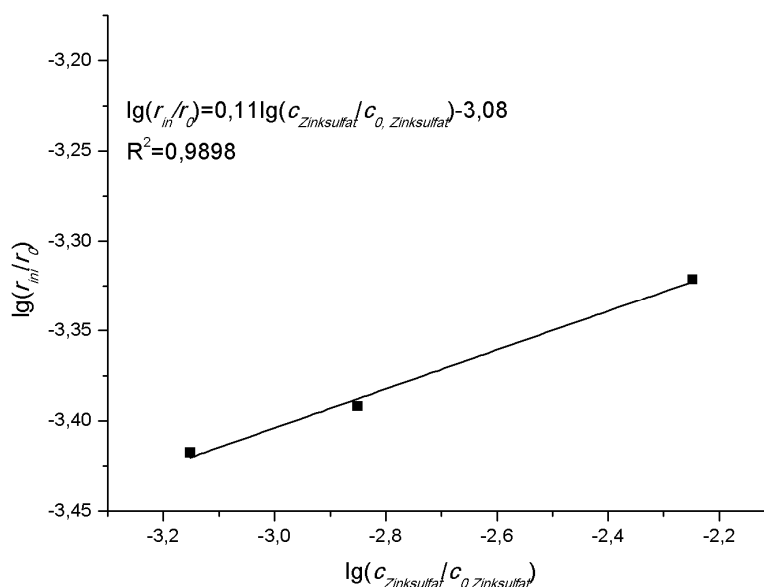


Abbildung 4-59: Auftragung zur Bestimmung der Reaktionsordnung bzgl. des Zinksulfates.

Tabelle 4-9 enthält die Daten zur Bestimmung der Reaktionsordnung bzgl. der 2-Methyl-1,3-Propandiols.

Tabelle 4-9: Bestimmung der Reaktionsordnung bzgl. Zinksulfat bei 380 °C und 34 MPa.

c_0 Zinksulfat, STP / mmol L ⁻¹	c_0 Zinksulfat, kor., / mmol L ⁻¹	r_{ini} / mmol L ⁻¹ s ⁻¹
1,25	0,705	0,382
2,5	1,410	0,406
10	5,642	0,477

In Tabelle 4-10 sind die ermittelten Parameter und Fehler zur Bestimmung der Reaktionsordnung zusammengefasst.

Tabelle 4-10: Zusammenfassung der ermittelten Parameter und Fehler zur Bestimmung der Reaktionsordnung bzgl. des Zinksulfats.

Parameter	Wert
Reaktionsordnung n	0,110
Fehler bzgl. der Reaktionsordnung n	0,007
Regressionskoeffizient	0,9898

Es ergibt sich für die Dehydratisierung von 2-Methyl-1,3-Propandiol bei 34 MPa und 400 ppm (g g^{-1}) ZnSO_4 folgendes Zeitgesetz:

Formel 4-1

$$r = k(T) \cdot c_{\text{ZnSO}_4}^{0,11} \cdot c_{2\text{-Methyl-1,3-Propandiol}}^{1,00}$$

4.2.4. Einfluss verschiedener Zusätze

Ferner wurde der Einfluss von Säuren und Elektrolyten auf die Dehydratisierung von 2-Methyl-1,3-Propandiol in nah- und überkritischem Wasser untersucht. Die Eduktkonzentration beträgt 0,5 % (g g^{-1}). Die Messungen verliefen unter den nachfolgend aufgeführten Randbedingungen ab:

- Temperatur: 380°C,
- Druck: 34 MPa,
- Verweilzeit: 15 - 150 s.

Die katalytische Aktivität der folgenden Zusätze (Konzentrationen unter Standardbedingungen) auf die Dehydratisierungsreaktion wurde überprüft:

- Phosphorsäure: 10,00 mmol L^{-1} ,
- Essigsäure: 0,83 mol L^{-1} ,

- Zinksulfat: 1,24, 2,50, 5,00 und 10,00 mmol L⁻¹,
- Aluminiumsulfat: 2,30 mmol L⁻¹, 5 % (g g⁻¹) Essigsäure,
- Eisen(III)sulfat: 2,40 mmol L⁻¹, 5 % (g g⁻¹) Essigsäure,
- Eisen(II)sulfat: 5,30 mmol L⁻¹,
- Kupfersulfat: 5,00 mmol L⁻¹,
- Nickelsulfat: 5,00 mmol L⁻¹,
- Mangansulfat: 5,30 mmol L⁻¹,
- Cer(IV)sulfat: 2,40 mmol L⁻¹,
- Zinkacetat, -nitrat, -sulfat: 5,00 mmol L⁻¹,
- Nickelacetat, -nitrat, -sulfat: 5,00 mmol L⁻¹,
- Kupferacetat, -nitrat, -sulfat: 5,00 mmol L⁻¹.

Der Einfluss verschiedener Säuren wird in Abbildung 4-60 gezeigt.

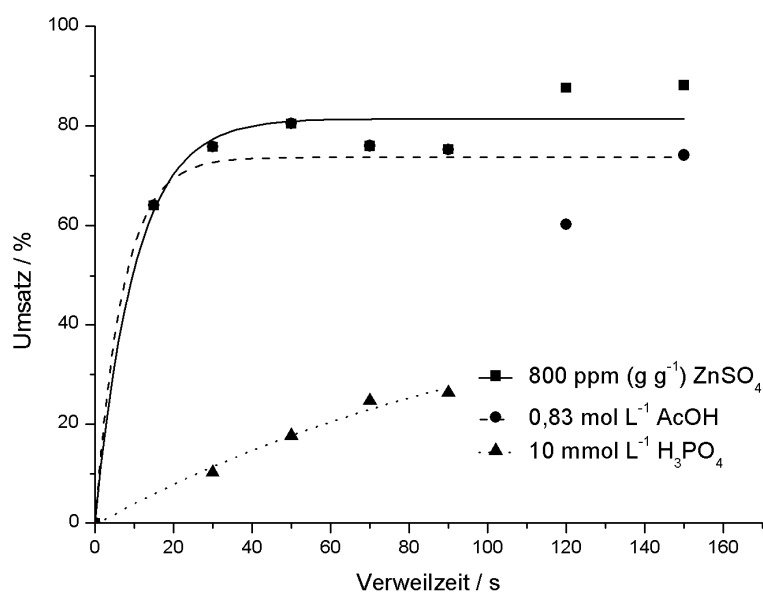


Abbildung 4-60: Umsatz in Abhängigkeit von der Verweilzeit unter Zugabe von verschiedenen Zusätzen bei 380 °C und 34 MPa.

Während die Zugabe von Essigsäure und Zinksulfat zu ähnlichen Umsätzen führt, ist der Einfluss der Phosphorsäure gering. Der höchste Umsatz, der mit dieser Apparatur erreicht wird, beträgt ca. 88 % mit 800 ppm (g g⁻¹) Zinksulfat und bei einer Verweilzeit von 150 s erreicht.

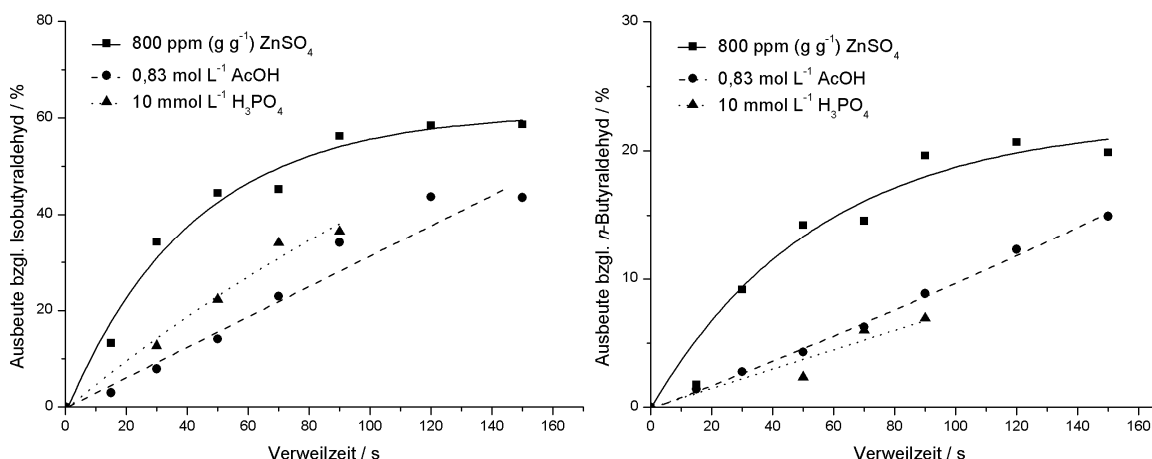


Abbildung 4-61: Ausbeute bzgl. Isobutyraldehyd (links) und *n*-Butyraldehyd (rechts) in Abhängigkeit von der Verweilzeit unter Zugabe verschiedener Zusätze bei 380 °C und 34 MPa.

Die Zugabe von Essig- und Phosphorsäure führt zu ähnlichen Ausbeuten bzgl. beider Produkte. Erst in Gegenwart von Zinksulfat ist eine Ausbeutesteigerung bzgl. beider Produkte zu erkennen. Die maximale Ausbeute an Isobutyraldehyd beträgt ca. 59 % und an *n*-Butyraldehyd ca. 20 %. Der geringe Einfluss der Phosphorsäure auf die Umsetzung ist wie bereits erwähnt auf eine geringere Dissoziation von H₃PO₄ zurückzuführen. In nah- und überkritischem Wasser nimmt mit steigender Temperatur die Dissoziation von H₃PO₄ stark ab. Die Lösung enthält vermehrt undissoziiertes H₃PO₄ und wenig Dihydrogenphosphat [Eco 1975; Schock, 1997]. Dihydrogenphosphat reagiert unter hohen Temperaturen zu H₂P₂O₇²⁻ [Eco 1975; Schock, 1997].

Weiterhin wurde der Einfluss weiterer Sulfatsalze untersucht, um ein besseres Verständnis für den Elektrolyteinfluss auf die Dehydratisierungsreaktionen zu erreichen. Als Sulfatsalze wurden Eisen-, Zink-, Nickel-, Mangan-, und Kupfersulfat verwendet. In ist der Einfluss dieser Salze auf den Umsatz bei 380 °C und 34 MPa dargestellt.

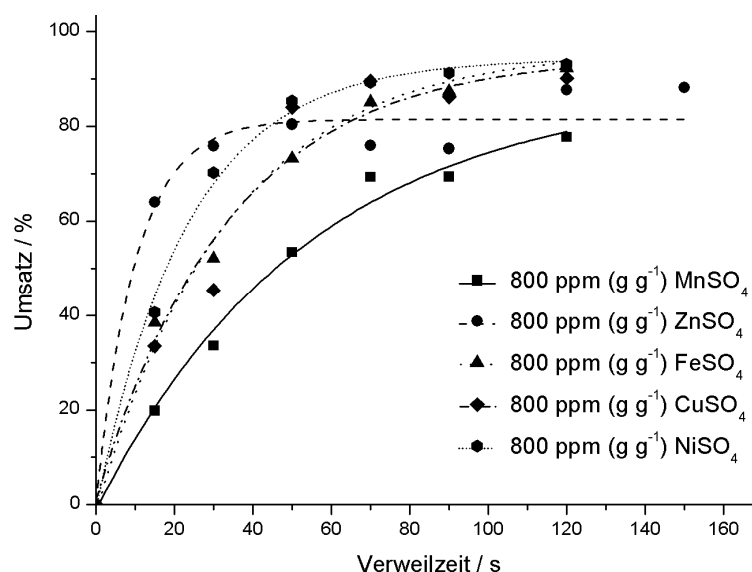


Abbildung 4-62: Umsatz in Abhängigkeit von der Verweilzeit für verschiedene Sulfatsalze bei 380 °C und 34 MPa.

Den geringsten Einfluss zeigt Mangansulfat gefolgt von Zinksulfat. Eisen-, Kupfer- und Nickelsulfat führen zu ähnlichen Umsätzen von maximal ca. 93 % nach 150 s bei 380 °C und 34 MPa.

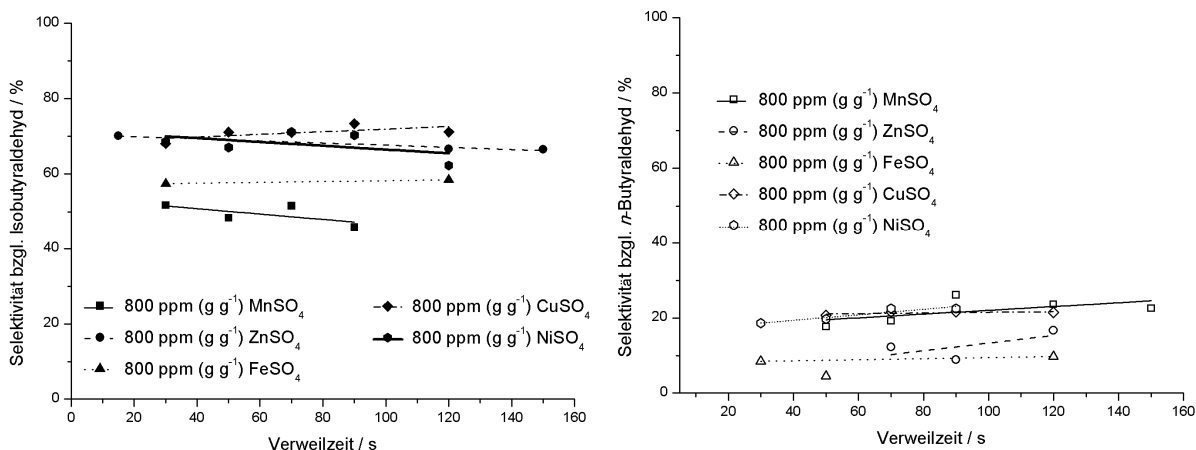


Abbildung 4-63: Selektivitäten bzgl. Isobutyraldehyd (links) und *n*-Butyraldehyd (rechts) in Abhängigkeit von der Verweilzeit bei 380 °C und 34 MPa.

In Gegenwart von Eisen-, Zink- und Mangansulfat werden geringere Selektivitäten erhalten, Nickel- und Kupfersulfat erzielen die höchsten Selektivitäten von ca. 70 % bzgl. Isobutyraldehyd, welche in dieser Apparatur wurden. Umsatz und Ausbeute bzgl. beider Produkte steigen entsprechend der folgenden Reihenfolge $\text{Cu}^{2+} \cong \text{Ni}^{2+} > \text{Fe}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Mn}^{2+}$. Ferner wurde der Einfluss weiterer Sulfatsalze untersucht. Verwendet wurden Eisen(III)-, Aluminium(III)- und Cer(IV)-sulfat. Zur Gewährleistung eines kontinuierlichen Verfahrens die

Messungen mit Aluminium(III)- und Eisen(III)-sulfat nur in Gegenwart von 5 % (g g^{-1}) Essigsäure erfolgten. Die Säurezugabe verminderte die Bildung von Feststoffen wie zum Beispiel Eisenhydroxid. Die Reaktorproben unter Zugabe von Aluminiumsulfat enthielten trotz der Essigsäurezugabe einen weißen Feststoff. Dieser konnte durch weitere Säurezugabe nicht gelöst werden. Die verzeichneten Umsätze in Abhängigkeit von der Verweilzeit sind in Abbildung 4-64 dargestellt.

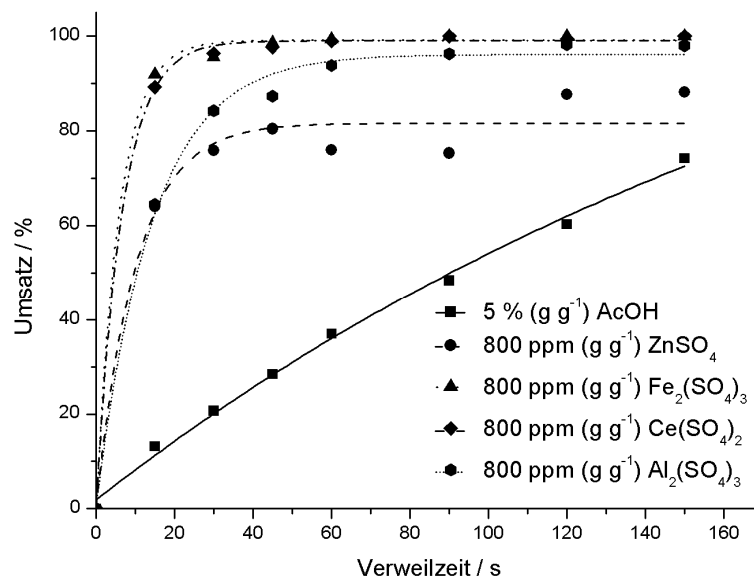


Abbildung 4-64: Umsatz in Abhängigkeit von der Verweilzeit unter Zugabe weiterer Sulfatsalze bei 380 °C und 34 MPa.

Es zeigt sich eine deutliche Aktivitätserhöhung durch Zugabe der drei- bzw. vierwertigen Metallsulfate im Vergleich zum Zinksulfat und es wird schon nach einer Verweilzeit von 60 s ein vollständiger Umsatz erreicht. Auch in Gegenwart von Cer(IV)sulfat werden nahezu vollständige Umsätze erreicht, aber erst nach längeren Verweilzeiten. Um zu verifizieren ob der positive Einfluss auf das Salz oder die Säure zurückzuführen ist, wird zum Vergleich die Umsatz-Verweilzeit-Kurve in 5 % (g g^{-1}) Essigsäure ohne Elektrolyt gezeigt. Bei einer Verweilzeit von 60 s wird unter diesen Reaktionsbedingungen lediglich ein Umsatz von 40 % erreicht. Folglich zeigt die Essigsäure nur einen geringen positiven Einfluss auf die Umsetzung. Eisen(III)- und Aluminium(III)sulfat führen zu den besten Ergebnissen. Dies ist vermutlich auf die Lewis-Acidität von Eisen und Aluminium zurückzuführen. Analog zu FeCl_3 und AlCl_3 könnten die Fe^{3+} - und Al^{3+} -Kationen Hydroxide bilden und somit eine zusätzliche pH-Wert-Verschiebung zu sauren pH-Werten bewirken. Messungen des pH-Werts unter Standardbedingungen bei 25 °C ergaben einen pH-Wert von 2,0 für den Eluenten und die Reaktorprobe der Eisen- und Aluminiumsulfatlösungen. Der pH-Wert der Essigsäurelösung

unter Standardbedingungen bei 25 °C liegt bei 2,0 für den Feed und 2,5 für die Reaktorprobe. Die Messungen unter diesen Reaktionsbedingungen führen folglich zu einer Säureabnahme.

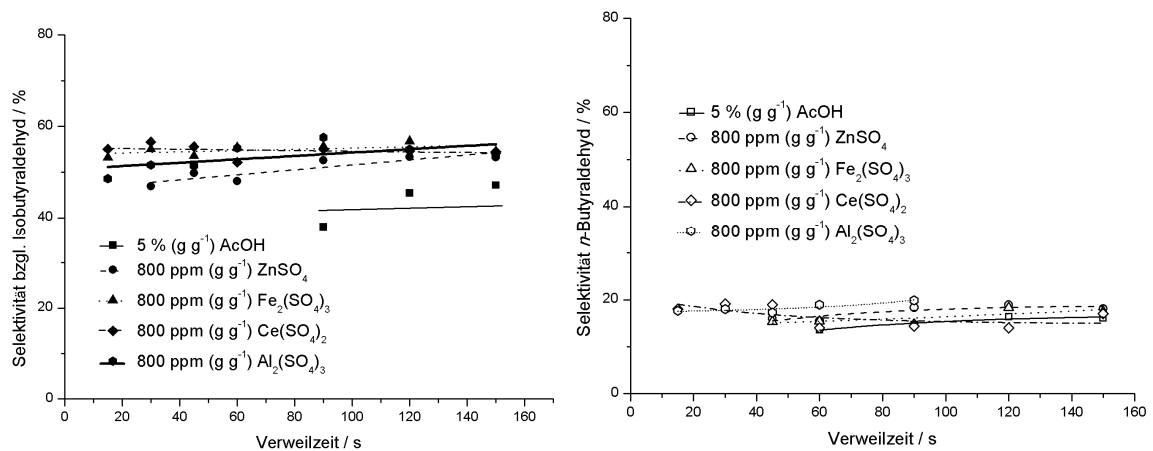


Abbildung 4-65: Selektivität bzgl. Isobutyraldehyd (links) und *n*-Butyraldehyd (rechts) in Abhängigkeit von der Verweilzeit für weitere Sulfatsalze bei 380 °C und 34 MPa.

Aus Abbildung 4-65 ist ersichtlich, dass Cer(IV)-, Aluminium(III)- und Eisen(III)-sulfat keine Selektivitätserhöhungen bzw. -änderungen im Vergleich zum Zinksulfat bewirken. Die maximale Selektivität beträgt bzgl. Isobutyraldehyd ca. 60 % und bzgl. *n*-Butyraldehyd ca. 20 %.

Um die Vermutung zur Bildung gasförmiger Nebenprodukte zu bestätigen wurde die Gasphase mittels FT-IR-Spektroskopie analysiert.

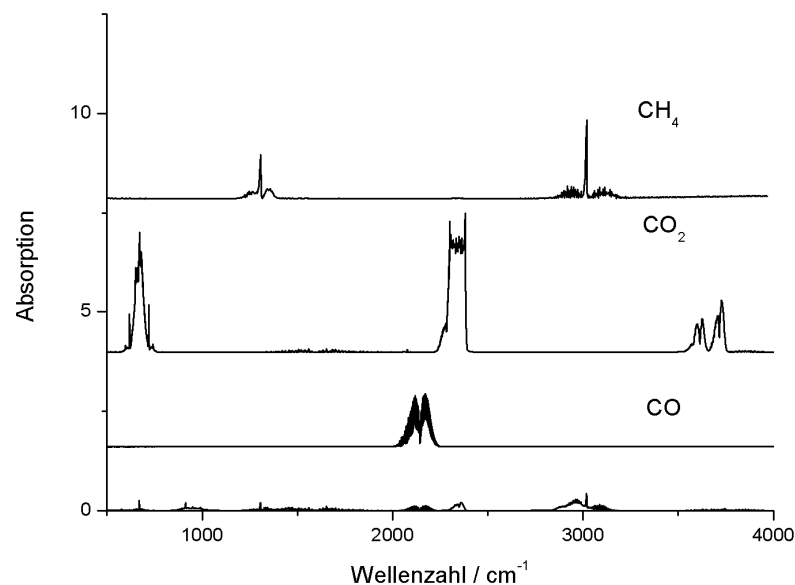


Abbildung 4-66: FT-IR-Spektrum der Gasphase einer Reaktorprobe in Gegenwart von Aluminiumsulfat bei 400 °C und 34 MPa und den Referenzspektren von Kohlenstoffmonoxid, Kohlenstoffdioxid und Methan.

Ein Vergleich des FT-IR-Spektrums der Gasphase mit dem Referenzspektrum von Stickstoffmonoxid in Abbildung 4-66 zeigt, dass unter diesen Reaktionsbedingungen Kohlenstoffmonoxid und -dioxid sowie Methan entsteht. Ein Vergleich mit den Referenzspektren der Butene in Abbildung 4-67 legt die Vermutung nahe, dass auch 1-Buten und *iso*-Buten als Zersetzungsprodukte gebildet werden.

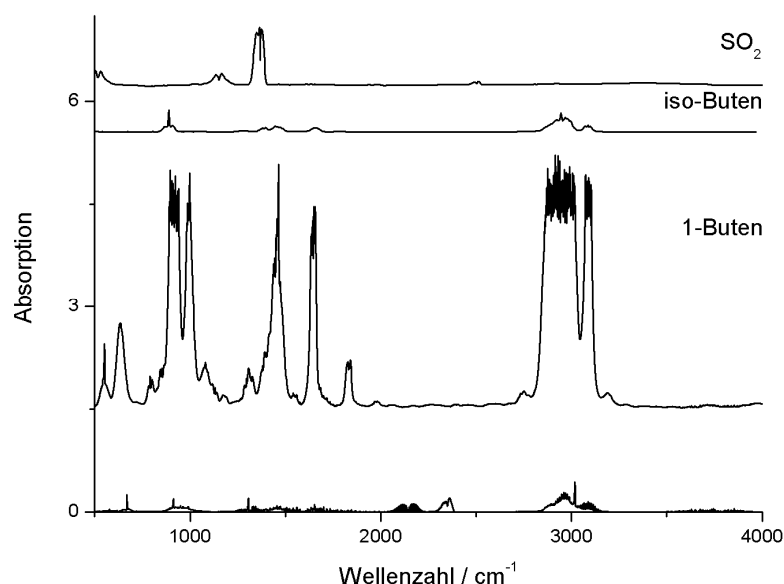


Abbildung 4-67: FT-IR-Spektrum der Gasphase einer Reaktorprobe in Gegenwart von Aluminiumsulfat bei 400 °C und 34 MPa und den Referenzspektren von 1-Buten und *iso*-Buten, sowie Schwefeldioxid.

Eine Zersetzung des Sulfat-Ions kann wahrscheinlich ausgeschlossen werden, da ein schwefelhaltiger Geruch während der Messung nicht festgestellt wurde. Ein Vergleich mit dem Referenzspektrum des Schwefeldioxids gestaltet sich schwierig, da die Banden des 1-Butens und des Schwefeldioxids stets bei ca. 1500 cm⁻¹ überlagern. Um die Zersetzung zu untersuchen, müssten Messungen der wässrigen Aluminiumsulfatlösung ohne Edukt erfolgen. Um die Vermutung einer pH-Verschiebung zu bestätigen, wurde der Einfluss verschiedener Zink-, Kupfer- und Nickelsalze mit unterschiedlichen Anionen untersucht. Als Anion fungierte Sulfat, Nitrat und Acetat. Die Konzentration der Zinksalze betrug jeweils 5 mmol L⁻¹ unter Standardbedingungen.

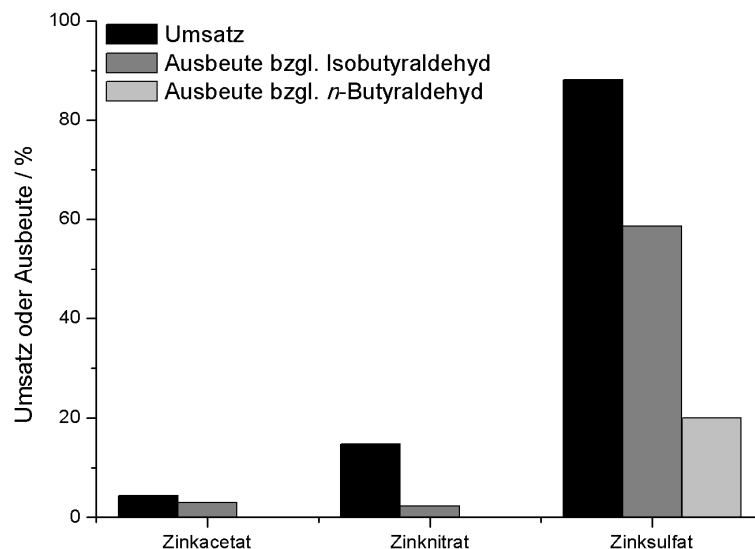


Abbildung 4-68: Einfluss verschiedener Zinksalze auf Umsatz und Ausbeute bei 380 °C, 34 MPa und nach 90 s.

Die besten Ergebnisse bzgl. Umsatz und Ausbeute werden in Anwesenheit des Zinksulfats erreicht. Der höchste Umsatz, der in dieser Apparatur erreicht wird, liegt bei ca. 88 % und die Ausbeute bzgl. Isobutyraldehyd beträgt ca. 60 % und bzgl. *n*-Butyraldehyd ca. 20 %. Entsprechend ihrer Säurestärke in Wasser steigen Umsatz und Ausbeute gemäß der nachfolgenden Reihe $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 < \text{Zn}(\text{NO}_3)_2 < \text{ZnSO}_4$. Ein ähnliches Verhalten konnte auch in Anwesenheit der verschiedenen Kupfer- und Nickelsalze festgestellt werden.

4.3. Dehydratisierung von 1,2,4-Butantriol

4.3.1. Allgemeines und Voruntersuchungen

Bei der Dehydratisierung von Diolen mit benachbarten Hydroxylgruppen, wie z. B. 1,2-Butandiol, erhält man den entsprechenden Aldehyd beziehungsweise das Keton. Hingegen führt die Umsetzung von Polyolen mit Hydroxylgruppen in 1,4-Stellung, wie zum Beispiel beim 1,4-Butandiol, zu den entsprechenden Tetrahydrofuranderivaten [Ott, 2006].

Die Fragestellung ist, was passiert, wenn gleichzeitig OH-Gruppen in 1,2- als auch 1,4-Stellung vorliegen? Dies soll am Beispiel der Dehydratisierung von 1,2,4-Butantriol **7** gezeigt werden.

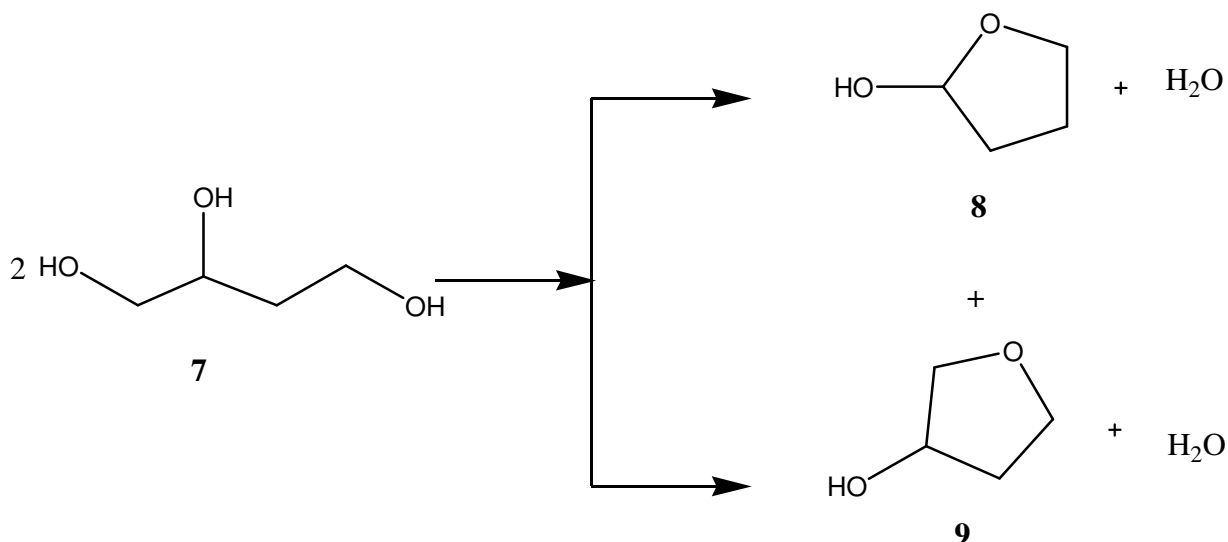


Abbildung 4-69: Reaktionsschema zur Dehydratisierung von 1,2,4-Butantriol.

Die Charakterisierung der Produkte erfolgte mittels NMR-Spektroskopie und HPLC-Chromatographie. Ein HPLC-System wurde zur quantitativen Analyse des Edukts und der Produkte verwendet. In Abbildung 4-69 ist beispielhaft ein Chromatogramm einer Reaktorprobe dargestellt. Als Reaktionsprodukte wurden 2-Hydroxy- **8** und 3-Hydroxytetrahydrofuran **9** identifiziert.

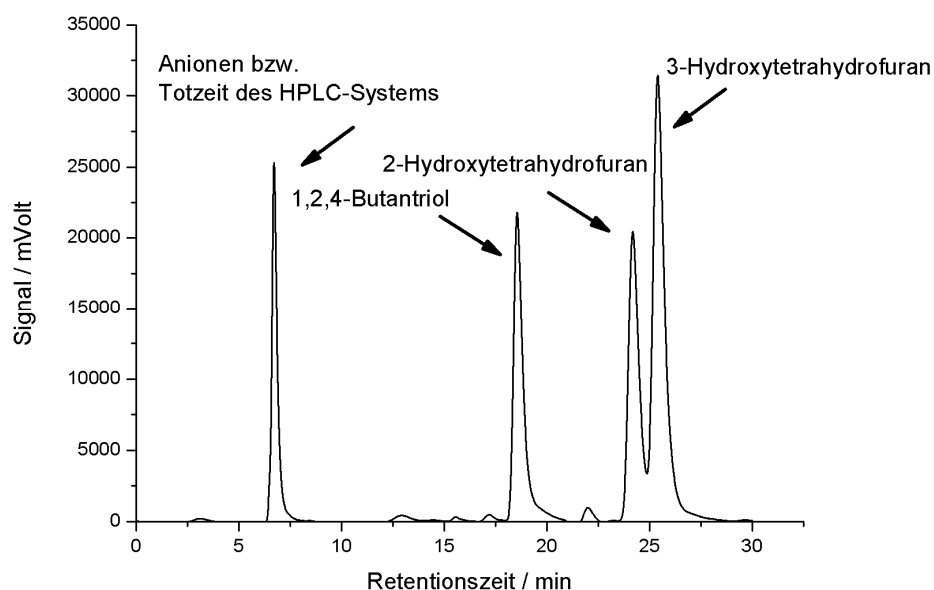


Abbildung 4-70: HPLC-Chromatogramm einer Reaktorprobe der Dehydratisierung von 1,2,4-Butantriol bei 340 °C, 34 MPa und mit 800 ppm (g g⁻¹) ZnSO₄.

Die Reaktorproben wurden vor ihrer Charakterisierung unverdünnt mit Ionentauscher behandelt.

Das Konzentrations-Verweilzeit-Diagramm in Abbildung 4-71 bestätigt den Reaktionsverlauf einer Parallelreaktion.

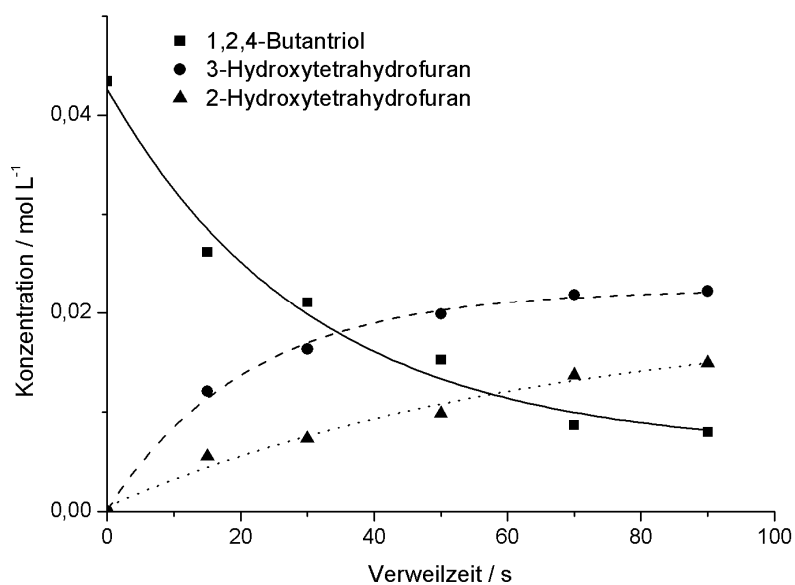


Abbildung 4-71: Konzentrations-Verweilzeit-Diagramm bei 340 °C und 34 MPa mit 800 ppm (g g⁻¹) ZnSO₄.

4.3.2. Temperatur- und Druckeinfluss

Der Einfluss der Temperatur auf die Dehydratisierung von 1,2,4-Butantriol wird in einem Temperaturbereich von 300 - 400 °C und bei 34 MPa betrachtet.

Wie aus Abbildung 4-72 ersichtlich, steigt der Umsatz bis 360 °C mit zunehmender Verweilzeit und Temperatur. Oberhalb 360 °C ist ein Umsatzrückgang von 23 auf 12 % zu beobachten.

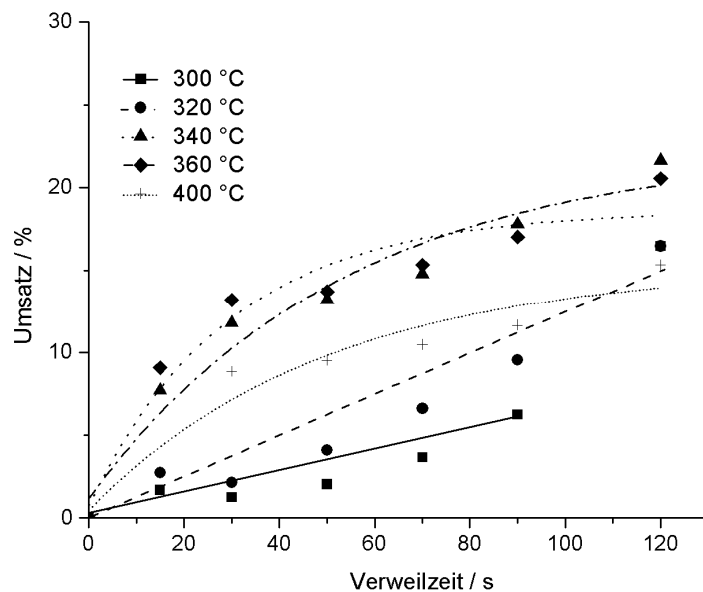


Abbildung 4-72: Umsatz-Verweilzeit-Diagramm für die Dehydratisierung von 1,2,4-Butantriol für einen Temperaturbereich von 300 - 400 °C und 34 MPa.

Zur Verdeutlichung ist der Umsatz in Abhängigkeit der Temperatur bei 34 MPa und nach 50 s in Abbildung 4-73 dargestellt.

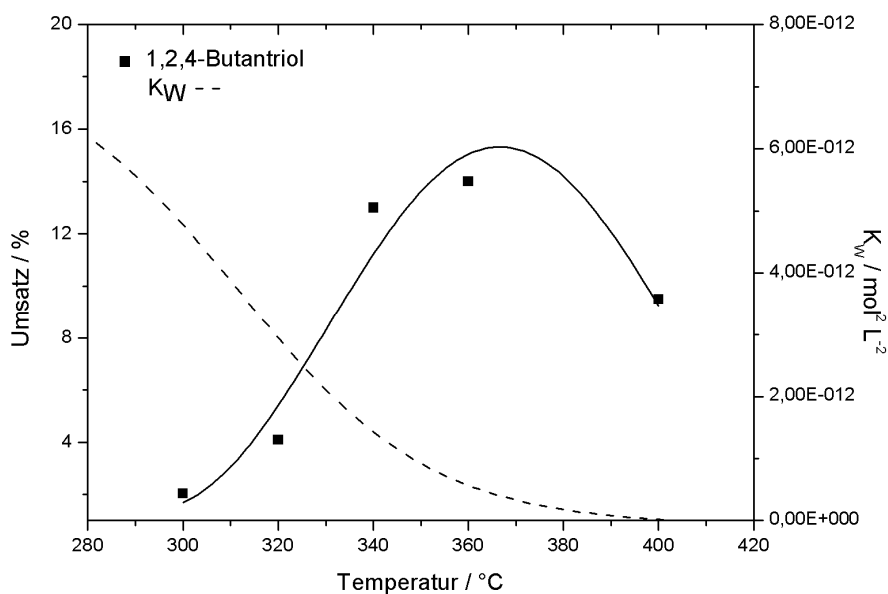


Abbildung 4-73: Umsatz und das Ionenprodukt K_W in Abhängigkeit der Temperatur 34 MPa und nach 50 s.

Wie zu sehen steht der Umsatzrückgang in Verbindung mit dem Rückgang des Ionenprodukts von Wasser und der Dielektrizitätskonstante bei Überschreiten des kritischen Punktes. Folglich sind während der Dehydratisierung von 1,2,4-Butantriol oberhalb 360 °C weniger H^+ -Ionen vorhanden, die eine Umsetzung katalysieren. Der Rückgang der Dielektrizitätskonstante bewirkt eine schlechtere Stabilisierung der weniger verfügbaren H^+ -Ionen. Ähnliches Umsatzverhalten mit Abfall der Wasserdissoziation im überkritischen Bereich wurde bei der Dehydratisierung von 1,4-Butandiol und *tert*-Butandiol beobachtet [Henk, 2004].

In der folgenden Abbildung sind die Ausbeute-Verweilzeit-Verläufe für die unterschiedlichen Temperaturen bei 34 MPa dargestellt.

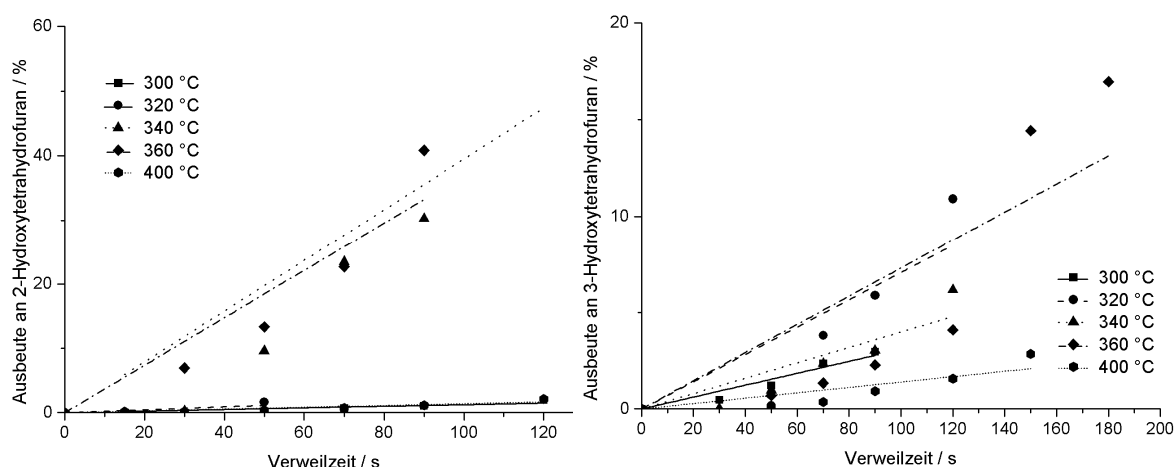


Abbildung 4-74: Ausbeute bzgl. 2-Hydroxytetrahydrofuran (links) und bzgl. 3-Hydroxytetrahydrofuran (rechts) in Abhängigkeit von der Verweilzeit für einen Temperaturbereich von 300 - 400 °C bei 34 MPa.

Ähnlich wie der Umsatzverlauf verhält sich auch die Ausbeute bzgl. beider Produkte. Die Ausbeuten steigen bis zu einer Temperatur von 360 °C und nehmen bei 400 °C wieder ab. Bezüglich 2-Hydroxytetrahydrofuran sinkt die Ausbeute von 40 % (360 °C, 120 s) auf 3 % (400 °C, 120 s). Die Ausbeute bzgl. 3-Hydroxytetrahydrofuran nimmt von 20 % (360 °C, 120 s) auf 2 % ab (400 °C, 120 s).

Die Geschwindigkeitskonstanten wurden für einen idealen kontinuierlichen Rührkessel ermittelt. Die Annahme eines CSTRs wurde mittels Verweilzeitverteilungsexperimenten bestätigt. Es wird von einer Reaktion pseudo-erster Ordnung ausgegangen, da das Lösungsmittel Wasser im Überschuss vorliegt. Infolgedessen kann die Wasserkonzentration als konstant angesehen werden.

In Abbildung 4-75 wird die Auftragung von $(c_0/c)-1$ gegen die Verweilzeit zur graphischen Bestimmung der Geschwindigkeitskonstante gezeigt.

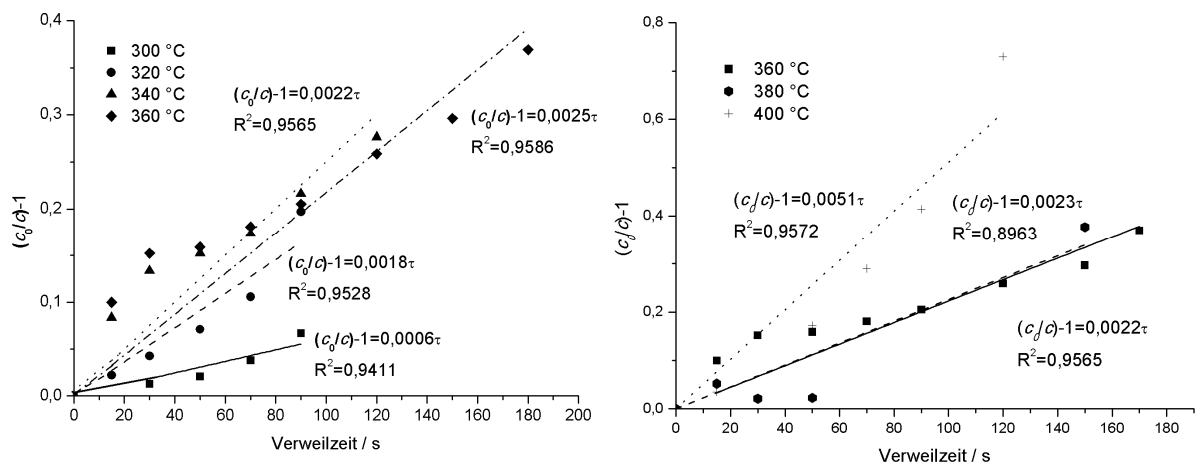


Abbildung 4-75: Auftragung zur Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten für die Dehydratisierung von 1,2,4-Butantriol für einen Temperaturbereich von 300 - 360 °C (links) und von 360 - 400 °C (rechts) bei 34 MPa.

Aufgrund ähnlicher Umsätze bei 340 und 360 °C wurden die Geschwindigkeitskonstanten und die Aktivierungsenergie nur für einen Temperaturbereich von 300 - 340 °C bestimmt.

Aus den ermittelten Geschwindigkeitskonstanten ergibt sich für einen Temperaturbereich von 300 - 340 °C eine Aktivierungsenergie von $105 \pm 30 \text{ kJ mol}^{-1}$ und ein präexponentieller Faktor von $2,4 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$ ($R^2=0,8445$). Die Aktivierungsenergie für einen Temperaturbereich von 360 - 380 °C beträgt $28 \pm 12 \text{ kJ mol}^{-1}$ und es ergibt sich ein präexponentieller Faktor von $4,3 \cdot 10^{-1} \text{ s}^{-1}$ ($R^2=0,6858$).

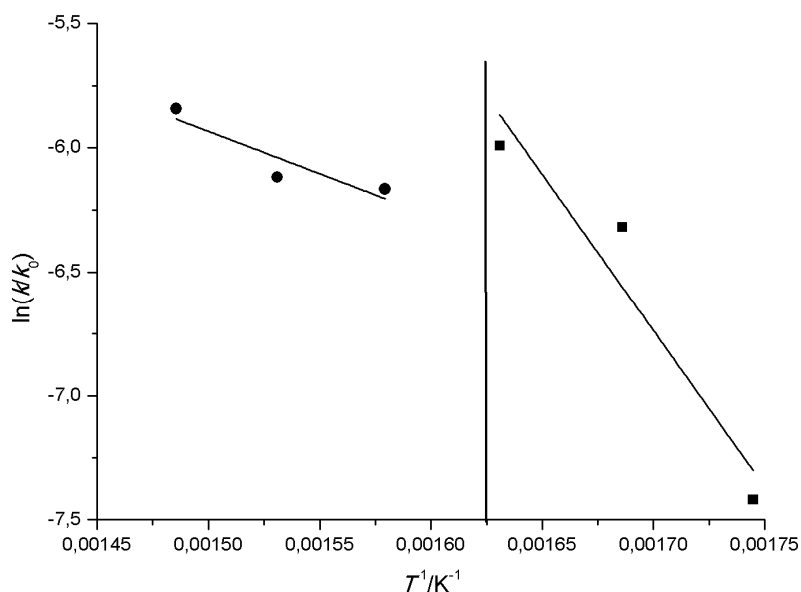


Abbildung 4-76: Auftragung von $\ln(k/k_0)$ gegen T^{-1} zur Bestimmung der Aktivierungsenergie nach Arrhenius bei 34MPa.

Aufgrund des Umsatzrückgangs oberhalb von 360 °C wurde die Aktivierungsenergie für die unterschiedlichen Temperaturbereiche (300 - 340 °C und 360 °C und 400 °C) untersucht. Der Umsatzrückgang und die unterschiedlichen Aktivierungsenergien können mit Hilfe des KW-Verhalten und der Dielektrizitätskonstante bei diesen Reaktionsbedingungen erklärt werden.

Unterhalb des kritischen Punktes sind der K_W -Wert und die Dielektrizitätskonstante sehr hoch. Folglich ist die Reaktion durch die erhöhte Dissoziation unterhalb 360 °C begünstigt.

Oberhalb 360 °C dissoziieren weniger Ionen und weniger H^+ -Ionen sind vorhanden, die die Umsetzung des 1,2,4-Butantriols katalysieren. Zudem bewirkt der Rückgang der Dielektrizitätskonstante eine schlechtere Stabilisierung der weniger verfügbaren H^+ -Ionen. Erst bei höheren Temperaturen wird die Umsetzung nach Arrhenius wieder begünstigt.

4.3.3. Einfluss verschiedener Zusätze

Die Umsetzung von 1,2,4-Butantriol unter Zugabe verschiedener Zusätze wurde unter den nachfolgenden Reaktionsparametern untersucht:

- Temperatur: 340 °C,
- Druck: 34 MPa,

- Eduktkonzentration: 0,5 % (g g^{-1}),
- Verweilzeit: 15 - 120 s.

Es wurde der Einfluss folgender Zusätze (Konzentration unter Standardbedingungen) betrachtet:

- Phosphorsäure: $10,00 \text{ mmol L}^{-1}$,
- Essigsäure: $0,83 \text{ mol L}^{-1}$,
- Zinksulfat: 1,24; 2,50; 5,0 und $10,00 \text{ mmol L}^{-1}$,
- Aluminiumsulfat: $2,30 \text{ mmol L}^{-1}$, 5 % (g g^{-1}) Essigsäure,
- Eisen(III)sulfat: $2,40 \text{ mmol L}^{-1}$, 5 % (g g^{-1}) Essigsäure,
- Eisen(II)sulfat: $5,30 \text{ mmol L}^{-1}$,
- Kupfersulfat: $5,00 \text{ mmol L}^{-1}$,
- Nickelsulfat: $5,00 \text{ mmol L}^{-1}$,
- Mangansulfat: $5,30 \text{ mmol L}^{-1}$,
- Cer(IV)sulfat: $2,40 \text{ mmol L}^{-1}$,
- Zinkacetat, -nitrat, -sulfat: $5,00 \text{ mmol L}^{-1}$,
- Nickelacetat, -nitrat, -sulfat: $5,00 \text{ mmol L}^{-1}$,
- Kupferacetat, -nitrat, -sulfat: $5,00 \text{ mmol L}^{-1}$.

Der Einfluss verschiedener zweiwertiger Metallsulfate auf den Umsatz ist in Abbildung 4-77 gezeigt.

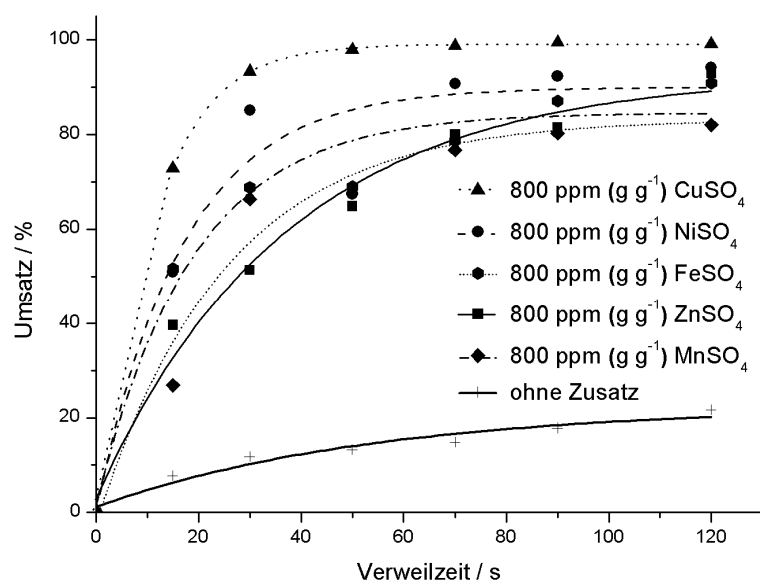


Abbildung 4-77: Umsatz in Abhängigkeit von der Verweilzeit für verschiedene Sulfatsalze bei 340 °C und 34 MPa.

Alle Sulfatsalze erhöhen den Umsatz im Vergleich zur Umsetzung ohne Elektrolyt. Den geringsten Einfluss weist Mangansulfat ($X=22\%$) auf. Vollständiger Umsatz wird nach Zugabe von Kupfersulfat erreicht. Entsprechend nimmt der Umsatz nach folgender Reihe zu:

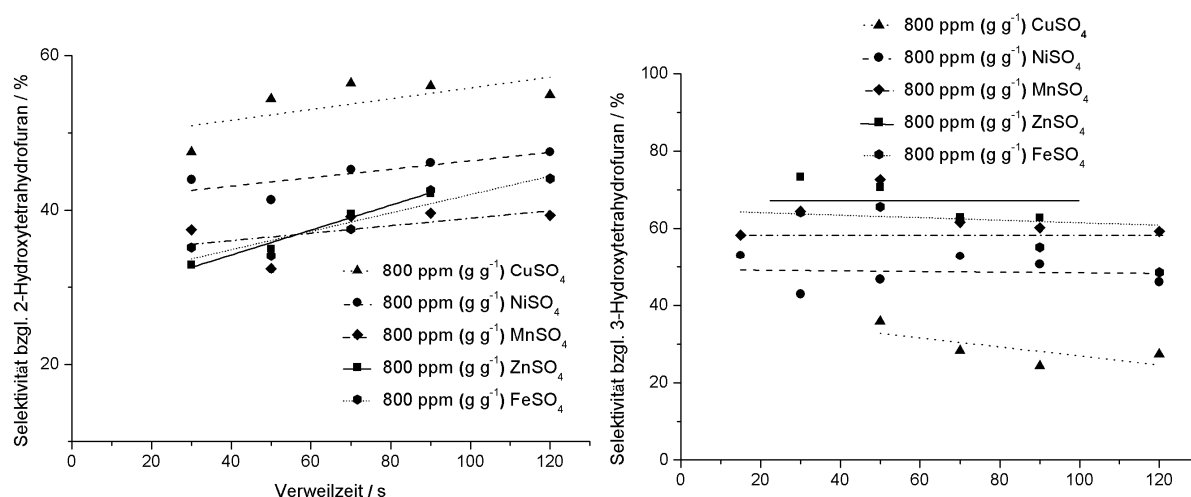
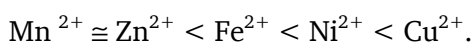


Abbildung 4-78: Selektivität bzgl. 2-Hydroxytetrahydrofuran (links) und 3-Hydroxytetrahydrofuran (rechts) in Abhängigkeit von der Verweilzeit bei 340 °C und 34 MPa.

Im Vergleich zu den Ergebnissen der Dehydratisierungsreaktionen der Diole beeinflussen die zweiwertigen Metallsulfate das Selektivitätsverhalten. Die höchsten erreichten Selektivitäten von 2-Hydroxytetrahydrofuran (56 %) wird durch Zugabe von Kupfersulfat erreicht, wohingegen unter diesen Reaktionsbedingungen die Selektivität an 3-Hydroxytetrahydrofuran minimal wird. Im Vergleich zum Kupfersulfat resultiert die Zugabe von Zinksulfat in einer höchsten erreichten Selektivität von 3-Hydroxytetrahydrofuran (70 %) und einer minimalen Selektivität an 2-Hydroxytetrahydrofuran (30 %). Es kann also festgestellt werden, dass die Wahl des Kations die Produktverteilung beeinflusst. Die Selektivität bzgl. 2-Hydroxytetrahydrofuran steigt wie folgt $\text{Zn}^{2+} < \text{Mn}^{2+} < \text{Fe}^{2+} < \text{Ni}^{2+} < \text{Cu}^{2+}$ und die Selektivität bzgl. 3-Hydroxytetrahydrofuran kann entsprechend folgender Reihenfolge erhöht werden $\text{Ni}^{2+} < \text{Cu}^{2+} < \text{Fe}^{2+} < \text{Mn}^{2+} < \text{Zn}^{2+}$. Dies lässt auf zwei unterschiedliche Reaktionswege zur Bildung der beiden Produkte schließen. Um genauere Aussagen bzgl. des Reaktionsmechanismus treffen zu können sollten in-situ-spektroskopische Untersuchungen durchgeführt werden.

Bei den vorangegangenen Dehydratisierungsreaktionen erwiesen sich Aluminium(III)-, Eisen(III)- und Cer(IV)sulfat als umsatz- und ausbeutesteigernd. Aus diesem Grund wurde der Einfluss dieser Elektrolyte auch auf die Umsetzung von 1,2,4-Butantriol untersucht.

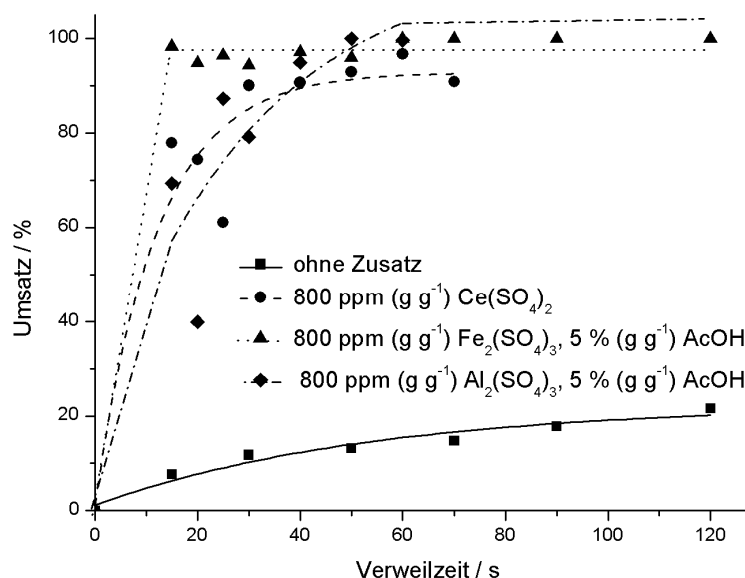


Abbildung 4-79: Umsatz in Abhängigkeit von der Verweilzeit bei 340 °C und 34 MPa unter Zugabe weiterer Sulfatsalze.

Wie aus Abbildung 4-79 ersichtlich bewirken die drei- bzw. vierwertigen Metallsulfate einen positiven Einfluss auf die Umsetzung, wobei Eisen(III)- und Aluminium(III)sulfat eine höhere Aktivität besitzen. Eine kontinuierliche Durchführung in Gegenwart von Eisen(III)- und Aluminium(III)sulfat konnte nur durch Zugabe von 5 % (g g⁻¹) Essigsäure ermöglicht werden. Dies soll das Ausfallen von Hydroxiden und anderen Feststoffen verhindern. Während die Reaktorproben in Gegenwart von Eisen(III)sulfat klar waren, enthielten die wässrigen Aluminiumsulfat-Essigsäurelösungen einen weißen Feststoff. Dieser konnte durch Zugabe weitere Säure nicht gelöst werden.

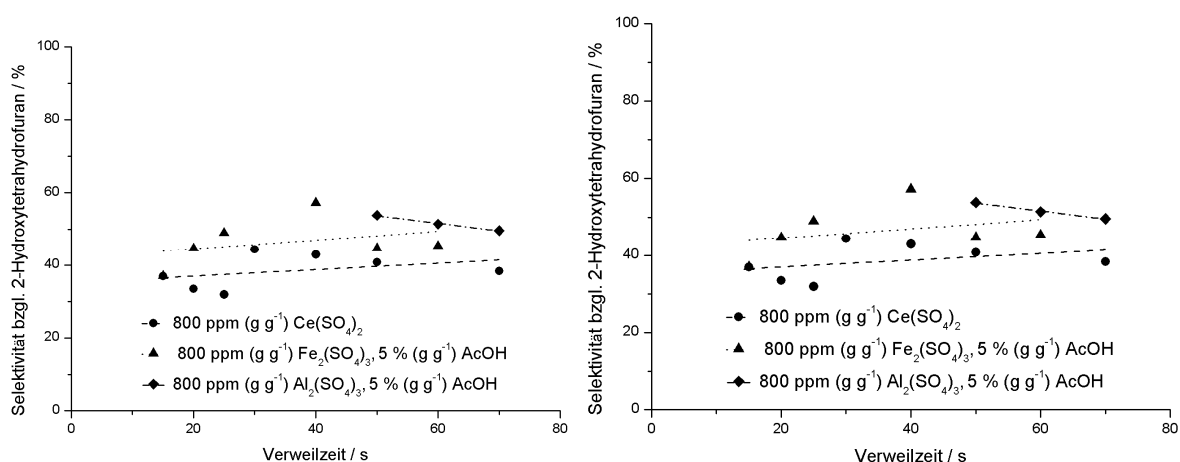


Abbildung 4-80: Selektivitäten bzgl. 2-Hydroxytetrahydrofuran (links) und 3-Hydroxytetrahydrofuran (rechts) bei 340 °C und 34 MPa unter Zugabe weiterer Sulfatsalze.

Maximale Selektivitäten bzgl. beider Produkte von ca. 50 % können nach Zugabe von Aluminium(III)sulfat erreicht werden. Die Ausbeuten bzgl. 3-Hydroxytetrahydrofuran führen unabhängig von der Wahl des Sulfatsalzes zu ähnlichen Ergebnissen von 45 %. Die Ausbeuten an 2-Hydroxytetrahydrofuran führen schon nach kurzen Verweilzeiten zu einer maximalen Ausbeute von ca. 50 %, wohingegen durch Zugabe von Cer(IV)sulfat maximale Ausbeuten von 50 % erst nach einer Verweilzeit von 120 s erreicht werden. Die positive Wirkung von Eisen(III)- und Aluminium(III)sulfat kann vermutlich wie bereits unter 4.2.4 erwähnt auf die Lewis-Acidität von Fe^{3+} und Al^{3+} zurückgeführt werden. Aufgrund der Hydroxidbildung von Fe^{3+} und Al^{3+} kann der pH-Wert zu saureren pH-Werten verschoben werden.

Die Bildung gasförmiger Nebenprodukte wurde mittels FT-IR-Spektroskopie analysiert.

Es wurde die Gasphase einer wässrigen Aluminiumsulfat-Essigsäure-Probe (400 °C und 34 MPa) untersucht.

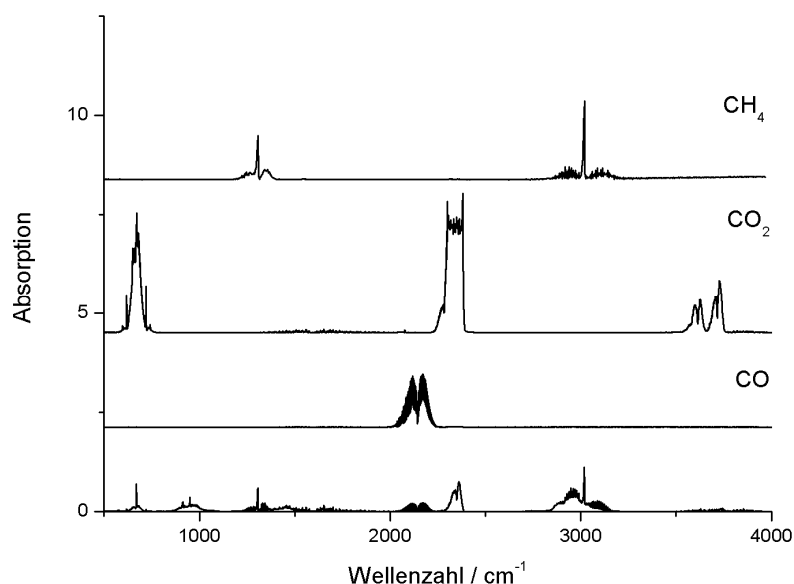


Abbildung 4-81: FT-IR-Spektrum der Gasphase einer wässrigen Aluminiumsulfat-Essigsäureprobe bei 340 °C und 34 MPa im Vergleich zu den Referenzspektren von Kohlenstoffmonoxid und- dioxid, sowie Methan.

Aus Abbildung 4-81 ist ersichtlich, dass bei diesen Reaktionsbedingungen gasförmige Produkte gebildet werden, wenn auch nur in vernachlässigbaren Mengen.

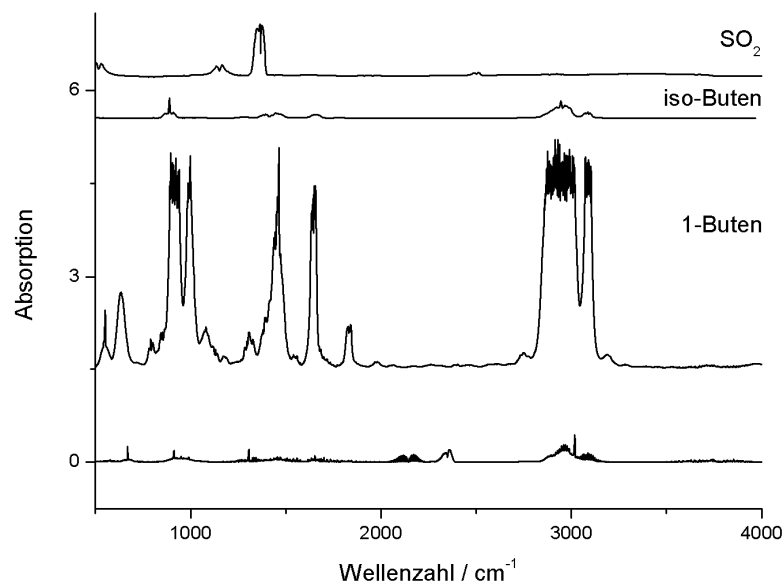


Abbildung 4-82: FT-IR-Spektrum der Gasphase einer wässrigen Aluminiumsulfat-Essigsäureprobe bei 340 °C und 34 MPa im Vergleich zu den Referenzspektren von 1-Buten, *iso*-Buten und Schwefeldioxid.

Ein Vergleich mit den Referenzspektren lässt auf die Bildung von Kohlenstoffmonoxid und -dioxid, sowie Methan, 1-Buten und *iso*-Buten schließen. Eine Zersetzung des Sulfats zu Schwefeldioxid, kann nicht ausgeschlossen werden, da die Banden des Schwefeldioxid und Butens sich bei Wellenzahlen von ungefähr 1500 cm^{-1} überlagern. Aus vorangegangenen Arbeiten erwiesen sich die Sulfatsalze jedoch als stabil, so dass von einer Zersetzung nicht ausgegangen wird.

Ähnlich wie bei der Dehydratisierung von 2,3-Butandiol und 2-Methyl-1,3-Propandiol kann Umsatz und Ausbeute durch die Wahl des Anions beeinflusst werden. Für die Dehydratisierung von 1,2,4-Butantriol soll dies am Beispiel der verschiedenen Zinksalze (Zinkacetat, -nitrat und -sulfat) gezeigt werden.

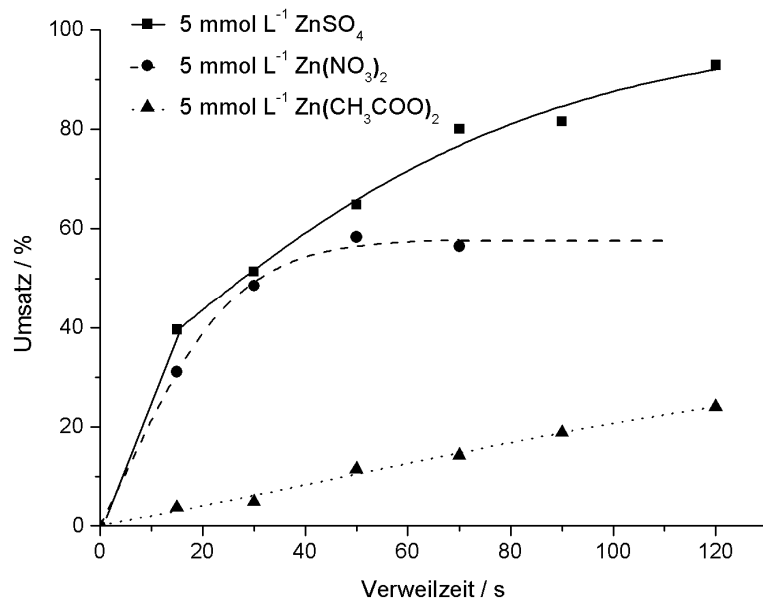


Abbildung 4-83: Umsatz-Verweilzeit-Verläufe für die verschiedenen Zinksalze bei 340 °C und 34 MPa.

Wie bereits für die zu vor beschriebenen Dehydratisierungsreaktionen nimmt der Umsatz sowie Ausbeute entsprechend folgender Reihenfolge $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 < \text{Zn}(\text{NO}_3)_2 < \text{ZnSO}_4$ zu (Abbildung 4-83). Maximaler Umsatz von ca. 88 % wird nach 120 s in Gegenwart von Zinksulfat erreicht. Die Selektivität bzgl. beider Produkte in Abhängigkeit von der Verweilzeit ist in der folgenden Abbildung dargestellt.

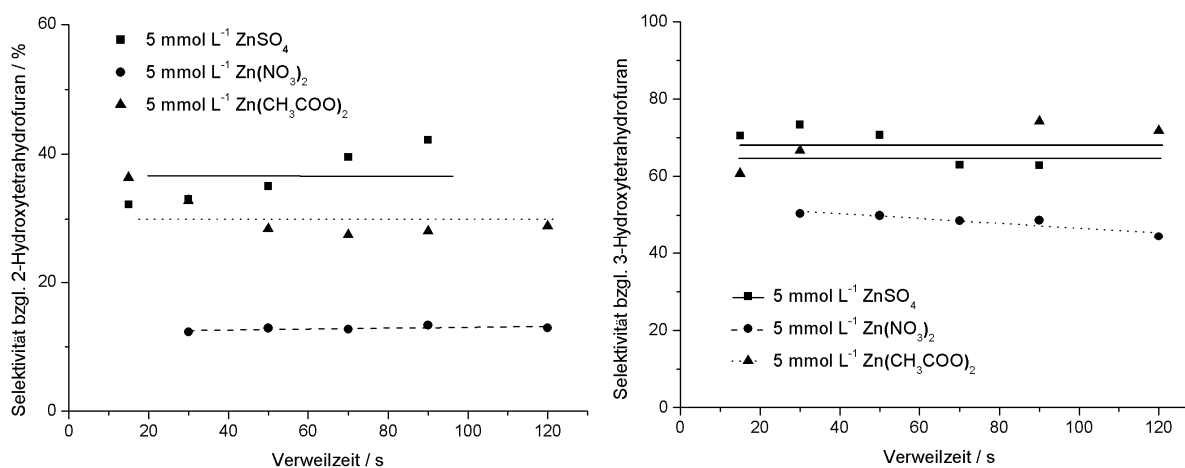


Abbildung 4-84: Selektivität bzgl. 2-Hydroxytetrahydrofuran (rechts) und bzgl. 3-Hydroxytetrahydrofuran (links) in Abhängigkeit von der Verweilzeit für verschiedene Zinksalze bei 340°C und 34 MPa.

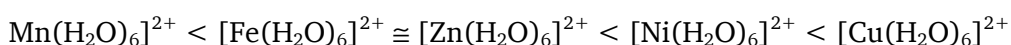
Maximale Selektivitäten bzgl. 2-Hydroxytetrahydrofuran werden in Gegenwart von Zinksulfat nach einer Verweilzeit von 120 s erreicht. Sie liegt bei ca. 70 % und bzgl.

3-Hydroxytetrahydrofuran beträgt diese ca. 30 %. Der Einfluss lässt auf eine pH-Wert-Verschiebung schließen.

4.4. Elektrolyteinfluss auf die Dehydratisierung in nah- und überkritischem Wasser

Natriumsulfat wirkte auf die Dehydratisierung von 2,3-Butandiol inhibierend. Eine Ursache für die inhibierende Wirkung des Natriumsulfats wird auf eine pH-Veränderung zurückgeführt, wie bei der Berechnung des pH-Wertes bei 360 °C und 34 MPa in Wasser durch Aufstellen und Lösen eines Gleichungssystems zeigte. Unter diesen Reaktionsbedingungen erhöht sich der pH-Wert von 5,7 auf 7,9 [Ott, 2005].

Auch der positive Effekt der Übergangsmetalle könnte ähnlich wie beim Natriumsulfat durch eine pH-Wert Veränderung verursacht werden. Im Vergleich zu einwertigen Ionen polarisieren die zwei- und dreiwertigen hydratisierten Komplexzentren die komplexierten Wassermoleküle. Infolgedessen erfolgt eine Aciditätserhöhung der H₂O-Liganden. Diese Aciditätserhöhung ist besonders ausgeprägt bei höherwertigen hydratisierten Metallionen, wie zum Beispiel beim Eisen und Chrom [Holleman, 2007]. Ordnet man die Aquasäuren entsprechend ihrer Acidität so nimmt diese entsprechend folgender Reihenfolge zu $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} < [\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} < [\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} \cong [\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} < [\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} < [\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} < [\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} < [\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ [Shriver, 1992]. Bei diesem Modell verändert sich die Stärke einer Aquasäure innerhalb des Periodensystems. Die Acidität steigt mit wachsender Ladung und abnehmende Ionenradius. Ein Vergleich dieser Reihenfolge mit dem unterschiedlichen Einfluss der Metallsulfate zeigt, dass Umsatz und Ausbeute entsprechend einer ähnlichen Reihe



zunehmen. Diese legt die Vermutung nahe, dass der positive Effekt auf eine pH-Verschiebung zurückgeführt werden kann.

Dehydratisierungsreaktionen von 1,2-Propandiol in Gegenwart von Zinkchlorid [Dai, 2004] und Zinksulfat [Ott, 2007] führten zu Umsatz- und Ausbeutesteigerungen. Versuche mit Zinkoxid zeigten diesen positiven Effekt jedoch nicht. Dieser Fall zeigte, dass die Wahl des Anions keinen Einfluss auf die katalytische Wirkung besitzt.

Bei eigenen Experimenten mit den unterschiedlichen Zink-, Kupfer- und Nickelsalzen konnte festgestellt werden, dass das Anion sehr wohl einen entscheidend an Einfluss auf Umsatz und

Ausbeute hat. Als Anionen wurde das Sulfat-, Nitrat- und Acetation verwendet. Entsprechend der folgenden Reihenfolge konnte Umsatz und Ausbeute für die Dehydratisierungsreaktionen in Kapitel 4.1, 4.2 und 4.3 erhöht werden $\text{CH}_3\text{COO}^- < \text{NO}_3^- < \text{SO}_4^{2-}$.

Ein möglicher Erklärungssatz für den unterschiedlichen Einfluss ist, dass während der Hydrolyse der Salze folgende Gleichgewichte auftreten bei denen die Anionen mit den Hydroxoniumionen reagieren und als „Hydroxoniumfänger“ fungieren.

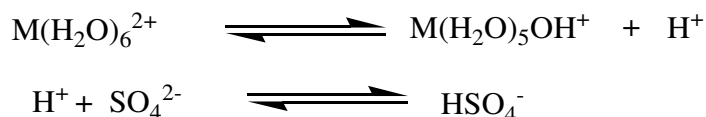


Abbildung 4-85: Dissoziation des Sulfatsalzes.

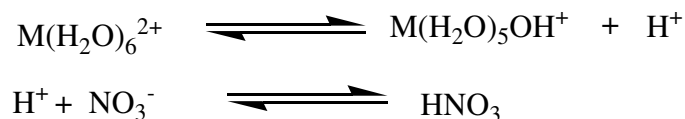


Abbildung 4-86: Dissoziation des Nitratsalzes.

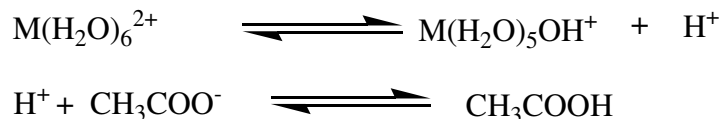


Abbildung 4-87: Dissoziation des Acetatsalzes.

M steht für das jeweilige Übergangsmetall Zink, Nickel oder Kupfer. Entsprechend ihrer Säurestärke werden die besten Ergebnisse in Gegenwart des Sulfatsalzes erreicht und die schlechtesten unter Zugabe des Acetatsalzes. Der pH-Wert einer 800 ppm (g g^{-1}) Zinksulfatlösung bei 21 °C unter STP beträgt 5,0 und nach der Reaktion bei 380 °C, 34 MPa und 120 s liegt der pH-Wert bei 3. Diese legt die Vermutung nahe, dass während der Reaktion Schwefelsäure gebildet wird und der positive Effekt auf eine pH-Verschiebung zurückgeführt wird. Die Bildung von Essigsäure in wässriger Zinkacetatlösung unter hydrothermalen Bedingungen wurde mittels Ramanspektroskopie untersucht. Mit steigender Temperatur konnte mehr Essigsäure in einer Zinkacetatlösung als in einer Bleiacetatlösung nachgewiesen [Yang, 1988, a] werden. Eine Erklärung für die bevorzugte Essigsäurebildung in wässriger Zinkacetatlösung ist, dass am Zinkion unter hydrothermalen Bedingungen weniger Wasser koordiniert ist und die Acidität durch Freigabe von Hydroniumionen hervorgerufen wird. Vergleicht man den Kationeneinfluss der einzelnen

Salze untereinander so führen die verschiedenen Zinksalze zu den besten Ergebnissen und die Kupfersalze zu den schlechtesten Ergebnissen. Nach Zugabe von Kupferacetat wurde kein Umsatz erreicht. Vermutlich ist der Kupferacetatkomplex unter diesen Bedingungen stabiler als der Nickel- und Zinkacetatkomplex. Folglich wird keine Essigsäure gebildet.

Besonders gute Ergebnisse wurden nach Zugabe von 800 ppm (g g^{-1}) NiSO_4 erreicht. Aus den Dissoziationskonstanten und Bilanzgleichungen kann der pH-Wert für eine 800 ppm (g g^{-1}) Nickelsulfatlösung bei 200 °C und ca. 20 MPa berechnet werden. Die Berechnung erfolgt unter Annahme einer vollständigen Dissoziation.

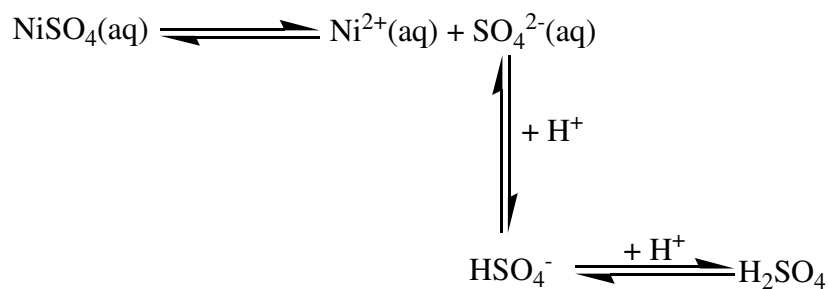


Abbildung 4-88: Dissoziation von Nickelsulfat in Wasser.

Massenwirkungsgesetz:

Formel 4-2

$$K_{a,1}(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{HSO}_4^-]}{[\text{H}_2\text{SO}_4]}$$

Formel 4-3

$$K_{a,2}(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{SO}_4^{2-}]}{[\text{HSO}_4^-]}$$

Formel 4-4

$$K_{ass} = \frac{[\text{Ni}^{2+}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}]}{[\text{NiSO}_4]}$$

Formel 4-5

$$K_w = [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-]$$

Nickel-Stoffmengenbilanz:

Formel 4-6:

$$[\text{NiSO}_4] = [\text{Ni}^{2+}]$$

Sulfat-Stoffmengenbilanz:

Formel 4-7

$$[NiSO_4] = [SO_4^{2-}] + [HSO_4^-] + [H_2SO_4]$$

Elektroneutralität:

Formel 4-8

$$2 \cdot [Ni^{2+}] + [H^+] = 2 \cdot [SO_4^{2-}] + [HSO_4^-]$$

Die verwendeten Dissoziationskonstanten zur Ermittlung des pH-Wertes sind in Tabelle 4-11 zusammengefasst.

Tabelle 4-11: Dissoziationskonstanten zur Bestimmung des pH-Wertes einer wässrigen Nickelsulfatlösung.

Größe	Wert	Einheit	Literatur
$K_{a,1}(H_2SO_4)$	1,14	mol L ⁻¹	[Xiang, 1996]
$K_{a,2}(H_2SO_4)$	$1,43 \cdot 10^{-5}$	mol L ⁻¹	[Xiang, 1996]
$K_{ass}(NiSO_4)$	$9,75 \cdot 10^{-5}$	mol L ⁻¹	[Madedkufamba, 2010]
K_W	$7,98 \cdot 10^{-12}$	mol ² L ⁻²	[Haar, 1984]

Die OH⁻-Konzentration ist gering und wurde deshalb vernachlässigt. Mit einer Anfangskonzentration von 800 ppm (g g⁻¹) bzw. $4,38 \cdot 10^{-3}$ mol L⁻¹ (Konzentration unter Reaktionsbedingungen) und den Dissoziationskonstanten in Tabelle wird ein pH-Wert von 3,14 bei 200 °C und 20 MPa berechnet. Der relative Fehler beträgt 5 %.

Zum Vergleich wurde nach dem gleichen Verfahren (wie beim Nickelsulfat für die gleichen Reaktionsbedingungen) aus den Dissoziationskonstanten und Bilanzgleichungen der pH-Wert unter Zugabe von Magnesiumsulfat bestimmt. Im Vergleich zum Nickelsulfat führte der Zusatz von 800 ppm (g g⁻¹) Magnesiumsulfat zu schlechteren Umsätzen und Ausbeuten.

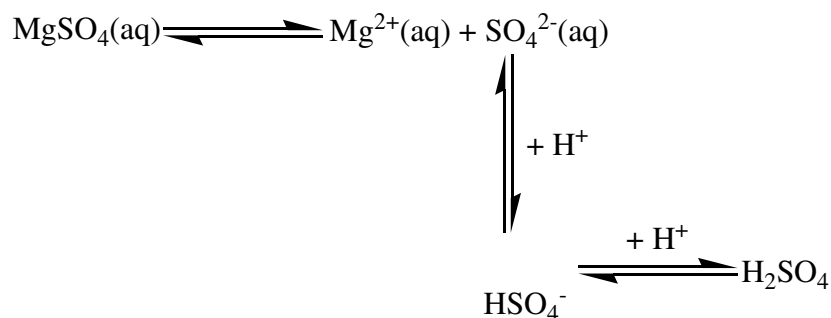


Abbildung 4-89: Dissoziation von Magnesiumsulfat in Wasser.

Massenwirkungsgesetz:

Formel 4-9

$$K_{a,1}(H_2SO_4) = \frac{[H^+] \cdot [HSO_4^-]}{[H_2SO_4]}$$

Formel 4-10

$$K_{a,2}(H_2SO_4) = \frac{[H^+] \cdot [SO_4^{2-}]}{[HSO_4^-]}$$

Formel 4-11

$$K_{ass} = \frac{[Mg^{2+}] \cdot [SO_4^{2-}]}{[MgSO_4]}$$

Formel 4-12

$$K_w = [H^+] \cdot [OH^-]$$

Magnesium-Stoffmengenbilanz:

Formel 4-13:

$$[MgSO_4] = [Mg^{2+}]$$

Sulfat-Stoffmengenbilanz:

Formel 4-14

$$[MgSO_4] = [SO_4^{2-}] + [HSO_4^-] + [H_2SO_4]$$

Elektroneutralität:

Formel 4-15

$$2 \cdot [Mg^{2+}] + [H^+] = 2 \cdot [SO_4^{2-}] + [HSO_4^-]$$

Die verwendeten Dissoziationskonstanten sind in Tabelle 4-12 angegeben.

Tabelle 4-12: Verwendete Dissoziationskonstanten zur Bestimmung des pH-Wertes einer wässrigen Magnesiumsulfatlösung.

Größe	Wert	Einheit	Literatur
$K_{a,1}(H_2SO_4)$	1,14	mol L ⁻¹	[Xiang, 1996]
$K_{a,2}(H_2SO_4)$	$1,43 \cdot 10^{-5}$	mol L ⁻¹	[Xiang, 1996]
$K_{ass}(MgSO_4)$	$1,04 \cdot 10^{-4}$	mol L ⁻¹	[Madedufamba, 2010]
K_w	$7,98 \cdot 10^{-12}$	mol ² L ⁻²	[Haar, 1984]

Die OH-Konzentration ist gering und wurde deshalb vernachlässigt. Für eine Anfangskonzentration von 800 ppm (g g^{-1}) bzw. $5,64 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ (Konzentration unter Reaktionsbedingungen) und den Dissoziationskonstanten in Tabelle 4-12 ergibt sich ein pH-Wert im Bereich von 2,8 bis 3,1 bei 200 °C und 20 MPa.

Eine pH-Wert-Verschiebung einer wässrigen Magnesiumsulfatlösung wurde mit einer pH-Elektrode bei 250 °C und 8,6 MPa beobachtet. Dies bestätigt die Ergebnisse für einen pH-Wert von ca. 3 für die wässrige Magnesiumsulfatlösung unter Reaktionsbedingungen [Seneviratne, 2003].

Vergleicht man nun den Einfluss von Magnesium- und Nickelsulfat so wird in beiden Lösungen ein pH-Wert von ca. 3 erreicht, wobei in Gegenwart von Nickelsulfat bessere Resultate erreicht werden. Dies führt zu der Annahme, dass Nickelsulfat einen zusätzlichen Einfluss besitzt. Wie in vorangegangenen Arbeiten beschrieben, liefern die „klassischen Salzeffekte“ keine Erklärung für den unterschiedlichen Salzeffekt [Ott, 2005]. Diese berücksichtigen eine Erhöhung des Ionenproduktes durch die Dissoziation und folglich eine pH-Veränderung. Die Effekte, die zur Veränderung der Gleichgewichtskonstante führen, werden als primärer und sekundärer Salzeffekt beschrieben. Es wird ein Zusammenhang zwischen Ionenprodukt und Geschwindigkeitskonstante hergestellt, der durch die folgende Beziehung beschrieben wird.

Formel 4-16

$$\ln k = \ln k_0 + A \cdot z_A \cdot z_B \cdot \sqrt{I}$$

Der primäre Salzeffekt stellt ein direktes Verhältnis zwischen Ionenprodukt und Geschwindigkeitskonstante her, wohingegen der sekundäre Salzeffekt das Säure-Base-Gleichgewicht beeinflusst. Da in Versuchen die gleiche Molalität an Magnesium- und Nickelsulfat verwendet wurde, haben beide Lösungen die gleiche Ionenstärke. Somit kann der primäre und sekundäre Salzeffekt als Ursache ausgeschlossen werden. Dies wurde auch schon in vorangegangenen Arbeiten beobachtet [Ott, 2006].

Ein möglicher Erklärungsansatz für die bessere Wirkung des Nickelsulfats ist, dass sowohl durch eine pH-Wert Verschiebung als auch durch eine Komplexbildung der positive Effekt verursacht wird.

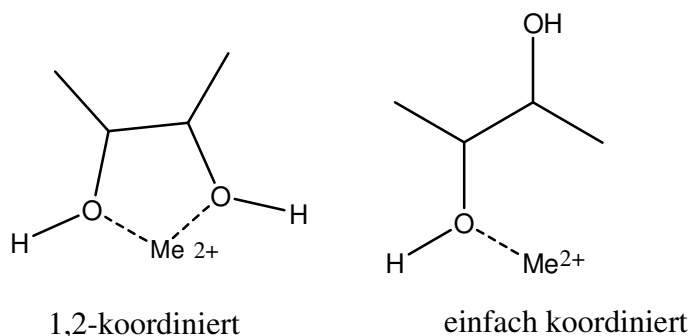


Abbildung 4-90: Darstellung der Koordinationsmöglichkeiten zwischen dem Übergangsmetall und 2,3-Butandiol.

Durch die einfache Koordination des Übergangsmetalls an 2,3-Butandiol wird dem Sauerstoff-Atom der Hydroxylgruppe Elektronendichte entzogen, sodass die Bindung zum Kohlenstoff geschwächt wird. Die Wasserabspaltung wird erleichtert und das gebildete sekundäre Carbokation wird durch einen positiven induktiven Effekt der Methylgruppe stabilisiert. Bei der 1,2-Koordination bildet sich der thermodynamisch begünstigte 5-gliedrige Übergangszustand (Abbildung 4-90).

Die Experimente mit Zusatz von 800 ppm (g g^{-1}) NH_4HSO_4 zeigten gute Ergebnisse bzgl. des Umsatz und der Ausbeute. Als Ursache wird eine pH-Verschiebung vermutet. Bei 23 °C beträgt der pH-Wert 2,57 für eine wässrige Ammoniumhydrogensulfatlösung. Aus den Dissoziationsgleichgewichten können mit den Dissoziationskonstanten und den Bilanzgleichung sieben Gleichungen formuliert werden:

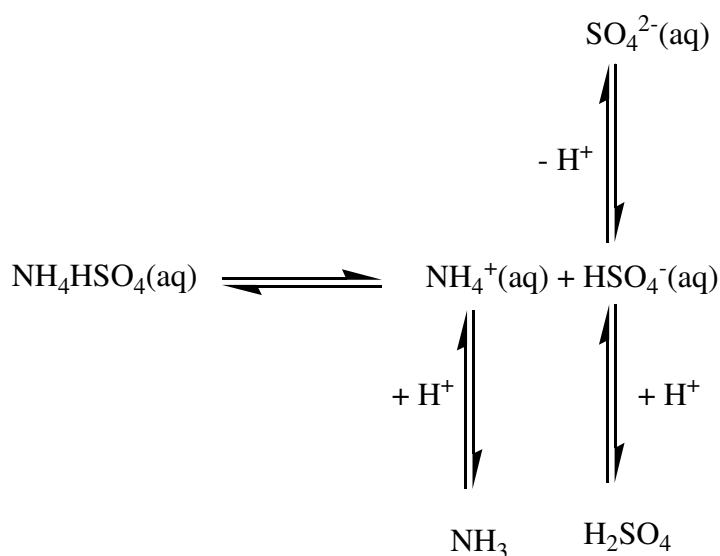


Abbildung 4-91: Dissoziation von Ammoniumhydrogensulfat in Wasser.

Massenwirkungsgesetz:

Formel 4-17

$$K_{a,1}(H_2SO_4) = \frac{[H^+] \cdot [HSO_4^-]}{[H_2SO_4]}$$

Formel 4-18

$$K_{a,2}(H_2SO_4) = \frac{[H^+] \cdot [SO_4^{2-}]}{[HSO_4^-]}$$

Formel 4-19

$$K_{ass} = \frac{1}{K_b} = \frac{[H^+] \cdot [NH_3]}{[NH_4^+]}$$

Formel 4-20

$$K_w = [H^+] \cdot [OH^-]$$

Ammonium-Bilanz:

Formel 4-21:

$$[NH_4HSO_4] = [NH_4^+] + [NH_3]$$

Sulfatbilanz:

Formel 4-22

$$[NH_4HSO_4] = [SO_4^{2-}] + [HSO_4^-] + [H_2SO_4]$$

Elektroneutralität:

Formel 4-23

$$[NH_4^+] + [H^+] = 2 \cdot [SO_4^{2-}] + [HSO_4^-] + [OH^-]$$

Die verwendeten Dissoziationskonstanten sind in Tabelle 4-13 angegeben.

Tabelle 4-13: Verwendete Dissoziationskonstanten zur Bestimmung des pH-Wertes einer wässrigen Ammoniumhydrogenlösung.

Größe	Wert	Einheit	Literatur
$K_{a,1}(H_2SO_4)$	3,25	mol L^{-1}	[Xiang, 1996]
$K_{a,2}(H_2SO_4)$	$3,86 \cdot 10^{-5}$	mol L^{-1}	[Xiang, 1996]
$K_{ass}(NH_4HSO_4)$	$2,16 \cdot 10^6$	mol L^{-1}	[Xiang, 1996]
K_w	$7,64 \cdot 10^{-12}$	$\text{mol}^2 \text{L}^{-2}$	[Xiang, 1996]

Nach dem Lösen des nichtlinearen Gleichungssystem ergibt sich ein pH-Wert 2,2 für eine $6,17 \cdot 10^3 \text{ mol L}^{-1}$ (unter Reaktionsbedingungen) wässrige Ammoniumhydrogensulfatlösung bei 200 °C und 34 MPa. Für reines Wasser beträgt der pH-Wert unter diesen Reaktionsbedingungen 5,6.

Ramanspektroskopische Untersuchungen von wässrigen Aluminiumsulfatlösungen unter hydrothermalen Bedingungen bei 190 °C führte zur Bildung von Hydroniumaluminat (Abbildung 4-92). Dieser weiße, unlösliche Feststoff wurde bei Temperaturen oberhalb 180 °C gebildet.



Abbildung 4-92: Möglicher Mechanismus zur Bildung von Hydroniumalunit oberhalb 184 °C [Rudolph, 2002].

Die Struktur konnte mittels Röntgenbeugung ermittelt werden. Natürlich erfolgt noch die Hydrolyse des Hexaaquaaluminium(III)-Ions sowie des Sulfat-Ions.

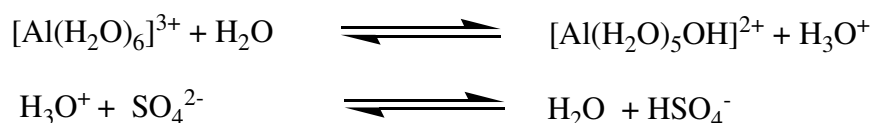


Abbildung 4-93: Hydrolyse des Hexaaquaaluminium(III)-Ions und des Sulfat-Ions.

pH-Wert-Messung der Eduktlösung und der Lösung nach der hydrothermalen Reaktion (bei 190 °C) unter Standardbedingungen zeigten eine pH-Erniedrigung von 2,25 auf 1,04 [Rudolph, 2002].

Während der hydrothermalen Reaktion in einem Temperaturbereich von 106 bis 184 °C steigt die Konzentration an Hydrogensulfat-Ionen. Kurz gesagt, die Hydrolysereaktion des Aluminiums stellt die OH⁻-Ionen bereit, während das Sulfat-Ion als H₃O⁺-Puffer fungiert [Rudolph, 2002]. Diese pH-Wert-Änderung könnte auch in der wässrigen Aluminiumsulfatlösung während der Dehydratisierungsreaktionen unter nah- und überkritischen Reaktionsbedingungen erfolgen, zumal der Reaktorausatz einen weißen Feststoff enthielt. Dieser Feststoff konnte durch Zugabe von Säure nicht gelöst werden. Es könnte sich vermutlich Hydroniumalunit gebildet haben. Infolgedessen führt die höhere Konzentration an Hydrogensulfat-Ionen und die damit verbunden pH-Wertverschiebung zu einer besser Umsetzung der Di- und Triole.

Eine andere Erklärung für den positiven Einfluss ist die Bildung eines Gleichgewichts des Aluminiumnitrats unter hydrothermalen Bedingungen.

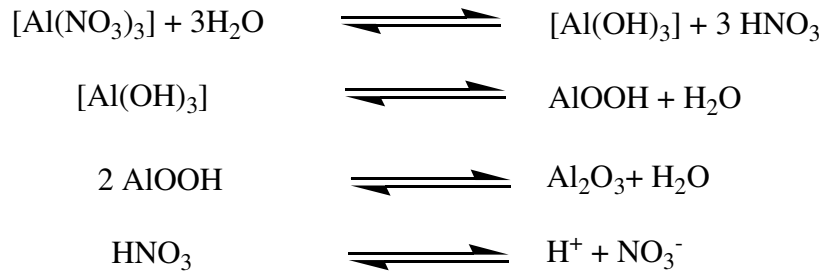


Abbildung 4-94: Gleichgewichtsreaktionen von Aluminiumnitrat in Wasser.

Unter nah- und überkritischen Bedingungen erfolgt bevorzugt die Bildung von Böhmit [Wang, 2002]. Während der Bildung von Böhmit muss auch gleichzeitig die Dissoziation der Salpetersäure berücksichtigt werden. Es sind mehr H^+ -Ionen vorhanden und eine pH-Wert-Verschiebung in den sauren Bereich ist durchaus denkbar.

Für das Aluminiumsulfat müssten folgende Dissoziationsgleichgewichte berücksichtigt werden:

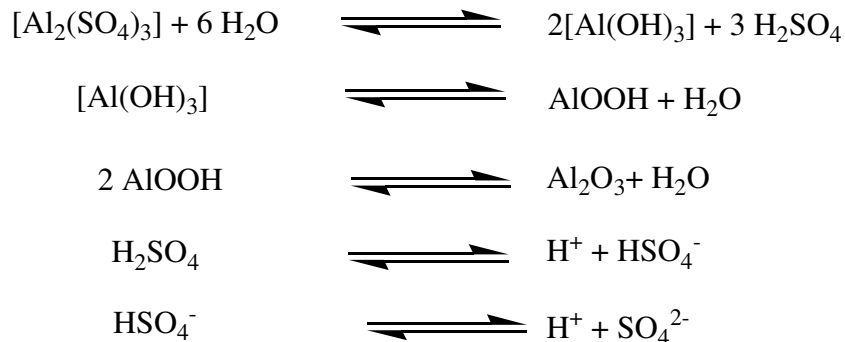


Abbildung 4-95: Gleichgewichtsreaktion von Aluminiumsulfat in Wasser.

Die Bildung von Böhmit in wässriger Aluminiumsulfatlösung ist durchaus denkbar, da Böhmit in Wasser unlöslich ist. Eine pH-Wert-Verschiebung von Schwefelsäure zu sauren pH-Werten konnte unter nah- und überkritischen Bedingungen mit steigender Temperatur festgestellt werden [Xiang, 1996]. Zur Charakterisierung des vorhandenen Feststoffs sollte dessen Struktur analysiert werden.

Der positive Einfluss des Aluminium(III)- und Eisen(III)sulfates kann auch durch die Lewis-Acidität des Al^{3+} und Fe^{3+} erklärt werden. Zum Beispiel reagiert das Hydroxyl-Ion des Wassermoleküls oder des Polyols als Lewis-Base mit Al^{3+} und Fe^{3+} als Lewis-Säure. Es konnte ein positiver Einfluss von Lewis-Säuren auf die Dehydratisierung von Kohlenhydraten bei Reaktionstemperaturen bis zu 160 °C nachgewiesen werden [Weingarten, 2011]. Folglich könnte die Lewis Acidität der Aluminium(III)- und Eisen(III)sulfate eine mögliche Erklärung für die besseren Ergebnisse sein.

4.5. Korrosionseinfluss

Um auszuschließen, dass der positive Effekt der verschiedenen Zusätze auf Wandeffekte zurückzuführen ist wurde der Reaktorausstrag mittels Emissionsspektroskopie am Institut für Materialwissenschaft an der Technischen Universität Darmstadt untersucht. Es wurde der Eisen-, Chrom- und Nickelgehalt des Reaktorausstrags bestimmt. Die Ergebnisse der einzelnen Konzentrationen sind im Anhang aufgeführt.

Die Auswertung der Korrosionsuntersuchungen erfolgte durch Bestimmung der Korrosionsgeschwindigkeit und wird in Tabelle 4-14 dargestellt.

Tabelle 4-14: Einteilung der Ergebnisse bzgl. ihrer Korrosionsgeschwindigkeit im Inconel® 625 Reaktor.

Probenbezeichnung	Eisen / g / (cm ² a)	Nickel / g / (cm ² a)	Chrom / g / (cm ² a)
2,3-BD in H ₂ O	< 0,08	< 0,08	< 0,03
2,3-BD in 800 ppm (g g ⁻¹) ZnSO ₄	< 0,084	< 0,084	< 0,03
2,3-BD in 10 mmol L ⁻¹ H ₃ PO ₄	0,24	0,03	< 0,03
2,3-BD in 10 mmol L ⁻¹ CH ₃ SO ₃ H	1,21	0,40	< 0,03
2,3-BD in 800 ppm (g g ⁻¹) Cr(NO ₃) ₃	< 3,79	< 30,29	0
2,3-BD in 5 mmol L ⁻¹ Ni(NO ₃) ₂	< 3,79	0	< 2,52

2,3-BD in 800 ppm (g g ⁻¹) Mn(NO ₃) ₂	12,62	47,96	< 2,52
2,3-BD in 5 mmol L ⁻¹ Cu(NO ₃) ₂	< 3,79	< 1,26	< 2,52
2,3-BD in 800 ppm (g g ⁻¹) Ce(NO ₃) ₂	3,79	< 1,26	< 2,52
MPD in 5 mmol L ⁻¹ CuSO ₄	17,70	304,80	1,97
MPD in 800 ppm (g g ⁻¹) FeSO ₄	0	196,64	< 1,97
1,2,4-BT 800 ppm (g g ⁻¹) Ce(SO ₄) ₂	7,11	33,19	< 2,37
2,3-BD in 800 ppm (g g ⁻¹) Fe ₂ (SO ₄) ₃ in 5 g g ⁻¹ AcOH	0	290,29	5,05
1,2,4-BT in 800 ppm (g g ⁻¹) NiSO ₄	7,11	0	< 2,37
1,2,4-BT in 800 ppm (g g ⁻¹) MnSO ₄	32,01	35,56	< 2,37
2,3-BD in 5 mmol L ⁻¹ Zn(CH ₃ COO) ₂	< 3,79	< 1,26	< 2,52
2,3-BD in 5 mmol L ⁻¹ Zn(NO ₃) ₂	< 3,79	< 1,26	< 2,52

Die Tabelle zeigt, dass bei Messungen mit Methansulfonsäure ein hoher Nickelgehalt im Reaktorausstrag bestimmt wurde. Während der Probenentnahme konnte ein charakteristischer Geruch wahrgenommen werden, der auf eine gasförmige „schwefelhaltige“ Verbindung hindeutet. Dieser lässt auf eine Reduktion des Sulfats zu H₂S, SO₂ und elementarem Schwefel schließen. Mit der Ausnahme von Mangannitrat sind die Nitratsalze bzgl. ihrer Korrosion zur Umsetzung geeignet. In Anwesenheit von Mangannitrat wird eine erhöhte Konzentration von Eisen- und Nickel-Kationen im Reaktorausstrag gefunden. Die verminderte Korrosion in Anwesenheit der Nitratsalze kann vermutlich auf die geringere Säurestärke mit steigender Temperatur zurückgeführt werden [Kritzer, 2004].

Vor allem in Gegenwart der Sulfatsalze ist eine erhöhte Korrosionsrate für das Nickel-Kation zu beobachten. In neutralen und basischen Lösungen bildet sich in Nickelbasislegierungen an der Oberfläche ein schützender Nickeloxidfilm. In saurer Lösung kann kein stabiles Nickeloxid

bei hohen Temperaturen unterhalb eines pH-Wertes von vier gebildet werden [Kritzer, 2004]. Vermutlich führt die Zugabe der Sulfatsalze zu einer pH-Wertverschiebung des pH-Werts unterhalb von 4 und die Ausbildung der schützenden Oxidschicht ist nicht mehr möglich.

Nickel bildet vermutlich mit Sulfat das lösliche Nickelsulfat und somit nimmt die Nickelkonzentration zu. Eine genaue Bestimmung der gelösten Nickelstruktur erfolgte nicht. Der positive Effekt der Sulfatsalze kann somit nicht allein auf den Effekt des Salzes zurückgeführt werden, sondern es müssen auch die Wandeffekte berücksichtigt werden. Da in den Versuchen mit Nickelsulfate gute Ergebnisse erzielt wurden, kann infolgedessen der Einfluss von Eisen-, Kupfer-, Cer- und Mangansulfat auch durch die positive Wirkung der gelösten Nickelkationen verursacht werden.

Die Untersuchungen mit Phosphorsäure zeigen einen hohen prozentualen Eisengehalt, wobei die Konzentration des Eisens deutlich geringer war im Vergleich zur Eisenkonzentration bei den Versuchen mit Methansulfonsäure (siehe Kapitel 9.4 Ergebnisse). Die geringe Korrosion in Phosphorsäure kann darauf zurückgeführt werden, dass in nah- und überkritischem Wasser mit steigender Temperatur die Dissoziation von H_3PO_4 stark abnimmt. Die Lösung enthält vermehrt undissoziiertes H_3PO_4 und wenig Dihydrogenphosphat [Eco 1975; Schock, 1997]. Dihydrogenphosphat reagiert unter hohen Temperaturen zu $\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7^{2-}$ [Eco 1975; Schock, 1997]. Weiterhin haben Korrosionsuntersuchungen in phosphathaltigen Lösungen unter hydrothermalen Bedingungen gezeigt, dass unter diesen Bedingungen Phosphat in die schützende Schicht eingelagert werden. Dies erhöht den Korrosionsschutz [Kritzer, 2004].

Die Ergebnisse bzgl. des hohen Nickelgehalts im Reaktorausstrag stehen im Einklang zu den Resultaten von Kritzers Korrosionsuntersuchungen. Er stellte fest, dass in sauren Lösungen kein festes Nickeloxid stabil ist. Eine passivierende Oxidschicht kann nicht gebildet werden und das Metall löst sich auf [Kritzer, 2004].

5. Modellierung/Simulation

5.1. Experimentelle Bestimmung des Verweilzeitverhaltens

Zur Charakterisierung des Reaktorsystems und zur Ermittlung der kinetischen Parameter wurde das Verweilzeitverhalten zweier Reaktoren mittels Stoßmarkierung untersucht. Die Reaktorvolumina betragen 5 mL (Inconel[®], Werkstoffnummer: 2.4856) und 70 mL (Edelstahl, Werkstoffnummer: 1.4571).

Idealerweise werden die Versuche unter Reaktionsbedingungen durchgeführt und die Detektion der Markierungssubstanz erfolgt unmittelbar nach dem Reaktor. Aufgrund der hohen Temperaturen und Drücke war die Konzentrationsbestimmung der Markierungssubstanz direkt nach dem Reaktor nicht möglich. Das Verweilzeitverhalten wurde deshalb erst nach Kühlen und Entspannen der Reaktionslösung auf Umgebungsdruck gemessen. Eine detaillierte Beschreibung zum Reaktionsaufbau befindet sich in Kapitel 0. Die Ermittlung des Verweilzeitverhaltens nach dieser Vorgehensweise führt zu einem höheren Totvolumen. Aus diesem Grund wurde zusätzlich die mittlere Verweilzeit des Leersystems bestimmt und Totvolumen und -zeit bei der Auswertung berücksichtigt.

Als Markierungssubstanz zur Bestimmung des Verweilzeitverhaltens im kleinen Reaktor wurde eine 2 mol L^{-1} Essigsäurelösung verwendet und bei dem großen Reaktor betrug die Konzentration 6 mol L^{-1} . Aus vorangegangenen Arbeiten ist bekannt, dass eine deutliche Essigsäurezersetzung erst oberhalb von 450 °C beobachtet werden kann [Krammer, 1998]. Folglich kann Essigsäure als geeignete Markierungssubstanz verwendet werden. Die Probenaufnahme erfolgt mittels eines Rheodyne-Ventils und die Detektion der Markierungssubstanz mit Hilfe einer Leitfähigkeitszelle.

Die experimentell ermittelten Verweilzeitdichtefunktion und -summenkurve für den kleinen Reaktor (5 mL) werden in Abbildung 5-1 und Abbildung 5-2 gezeigt. Als Referenz ist zusätzlich die Verweilzeitdichtefunktion und -summenkurve eines idealen Rührkessel abgebildet.

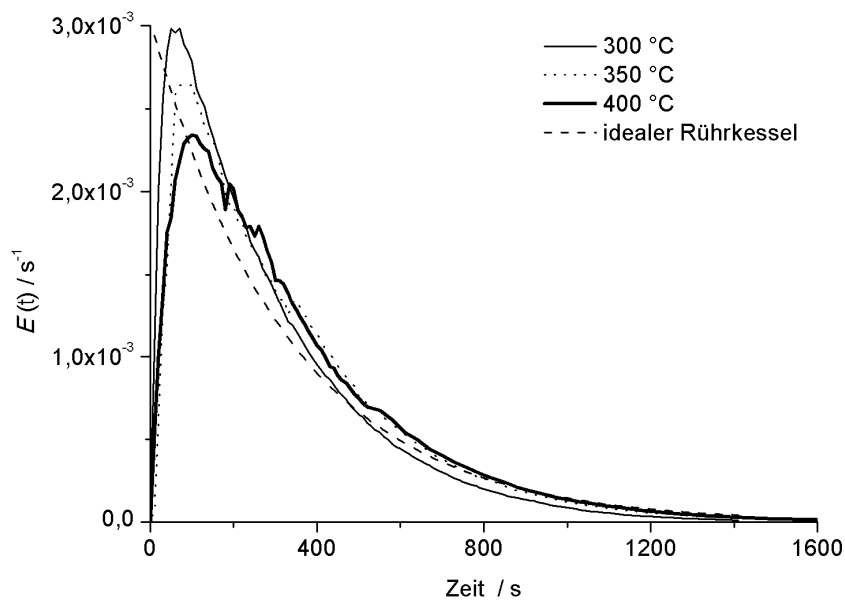


Abbildung 5-1: Verweilzeitdichtefunktion des kleinen Reaktors ($7,058 \text{ mL min}^{-1}$) in Abhängigkeit der Zeit für unterschiedliche Temperaturen bei 34 MPa und als Referenz die Verweilzeitdichtefunktion eines idealen Rührkessels.

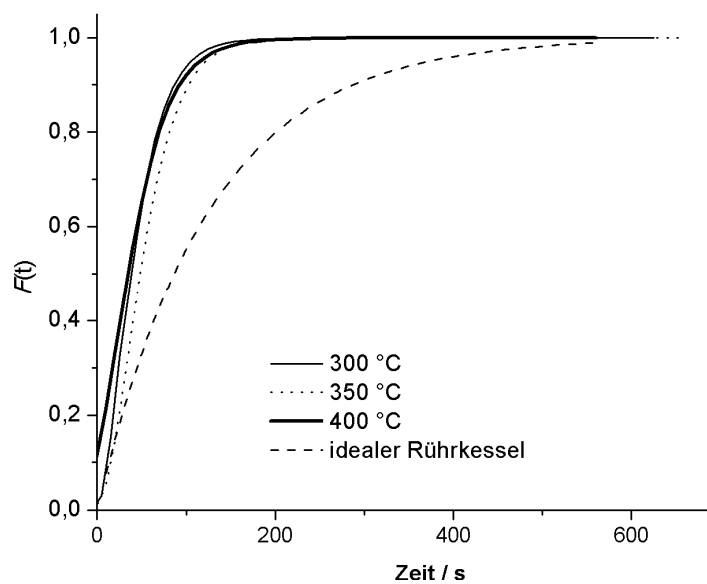


Abbildung 5-2: Verweilzeitsummenkurve des kleinen Reaktors ($7,058 \text{ mL min}^{-1}$) in Abhängigkeit der Zeit für unterschiedliche Temperaturen bei 34 MPa und als Referenz die Verweilzeitdichtefunktion eines idealen Rührkessels.

Unter Berücksichtigung des Verweilzeitverhaltens kann zur Bestimmung der kinetischen Parameter das Modell eines idealen Rührkessels zu verwendet werden.

Abbildung 5-3 und Abbildung 5-4 zeigen analog zum kleinen Reaktor die experimentell ermittelten Verweilzeitdichtefunktionen und -summenkurve für unterschiedliche Temperaturen bei 34 MPa.

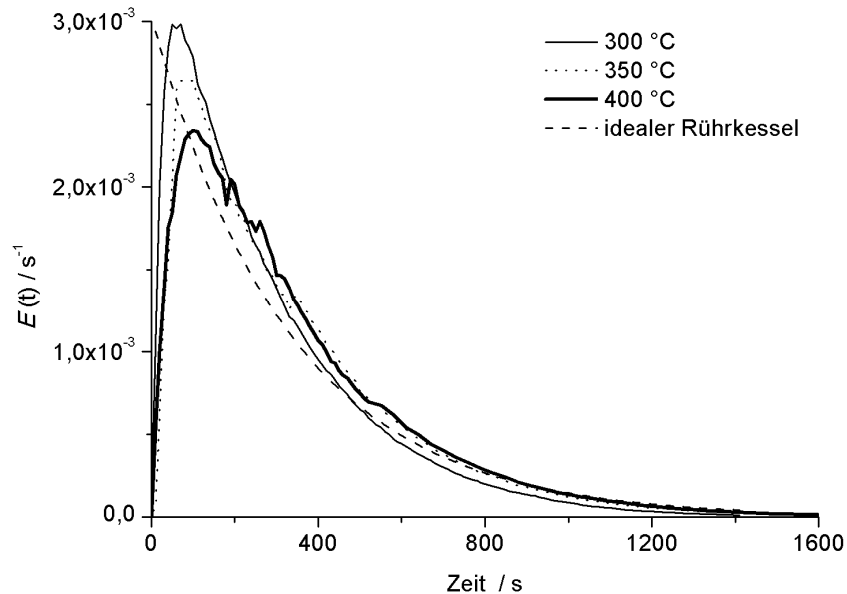


Abbildung 5-3: Verweilzeitdichtefunktion des großen Reaktors ($7,058 \text{ mL min}^{-1}$) in Abhängigkeit der Zeit für unterschiedliche Temperaturen bei 34 MPa und als Referenz die Verweilzeitdichtefunktion eines idealen Rührkessels.

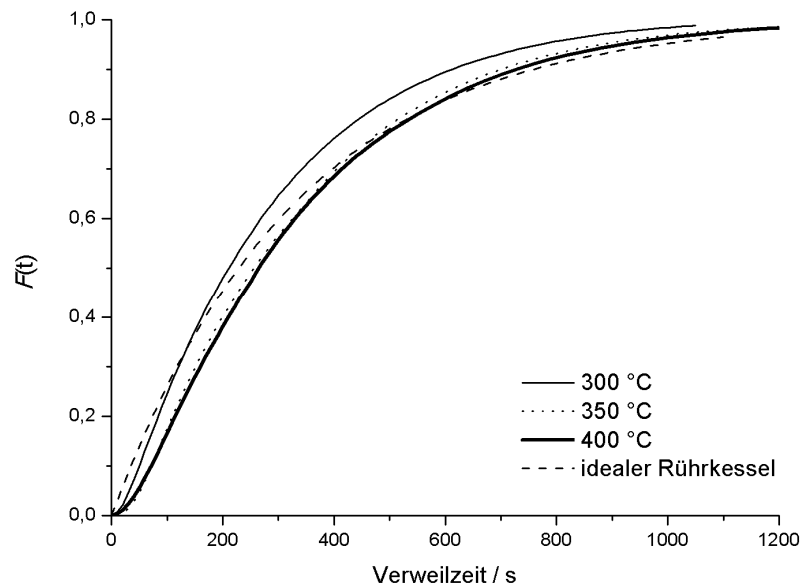


Abbildung 5-4: Verweilzeitsummenkurve des großen Reaktors ($7,058 \text{ mL min}^{-1}$) in Abhängigkeit der Zeit für unterschiedliche Temperaturen bei 34 MPa und als Referenz die Verweilzeitdichtefunktion eines idealen Rührkessels.

Auch für den großen Reaktor kann in guter Näherung von einem idealen Rührkessel ausgegangen werden.

Die beiden folgenden Abbildungen sollen für beide Reaktoren durch einen Vergleich experimentell normierten Verweilzeitsummenkurve mit denen eines idealen Rührkessels und einer Rührkesselkaskade bei 400 °C und 34 MPa zeigen, dass eine bessere Übereinstimmung mit dem mathematischen Modell des idealen Rührkessels vorliegt.

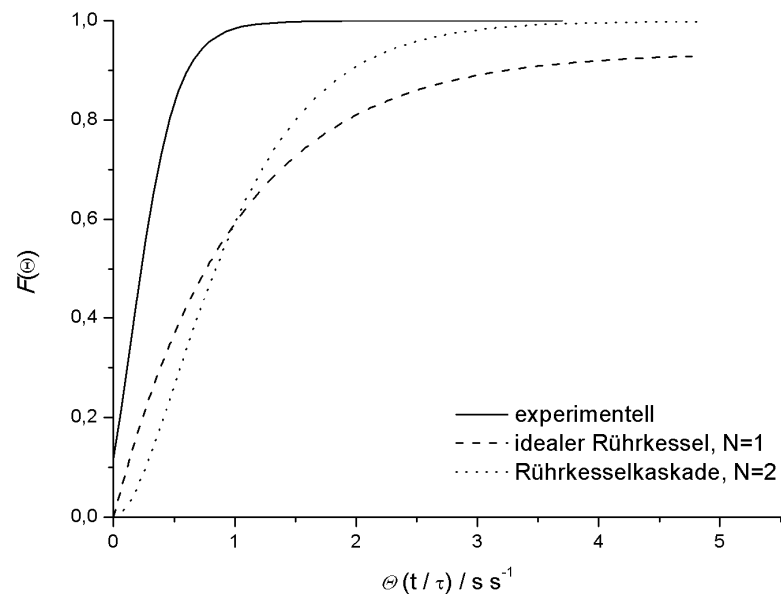


Abbildung 5-5: Normierte Verweilzeitsummenkurve in Abhängigkeit von der Verweilzeit für den kleinen Reaktor ($4,615 \text{ mL min}^{-1}$) bei 400 °C und 34 MPa und als Referenz die Verweilzeitsummenkurve eines idealen Rührkessels und einer Rührkesselkaskade (N=2).

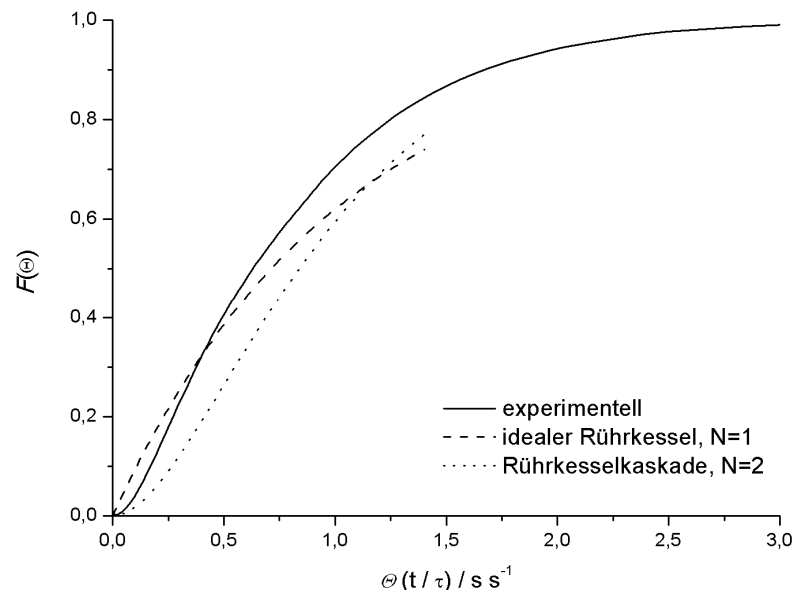


Abbildung 5-6: Normierte Verweilzeitsummenkurve in Abhängigkeit von der Verweilzeit für den kleinen Reaktor ($4,068 \text{ mL min}^{-1}$) bei 400°C und 34 MPa und als Referenz die Verweilzeitsummenkurve eines idealen Rührkessels und einer Rührkesselkaskade ($N=2$).

Aus den experimentell ermittelten Daten wurden die Bodensteinzahlen bestimmt. Um ein weiteres Maß für die Idealität zu generieren, wird das Verhältnis aus Aktivvolumen zu Reaktorvolumen gebildet. Je größer der jeweilige Wert, desto eher gleicht der Reaktor einem idealem Rührkessel.

Tabelle 5-1: Zusammenstellung der Messergebnisse für den kleinen Reaktor (5 mL).

$V_{\text{Reaktor}} = 5 \text{ mL}$	$\vartheta / 300^\circ\text{C}$			$\vartheta / 350^\circ\text{C}$			$\vartheta / 400^\circ\text{C}$		
$\dot{V} / \text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$	1,895	3,025	7,580	1,645	2,630	6,580	1,160	1,860	4,615
$\tau_{\text{Tot}} / \text{s}$	260	180	60	320	190	70	290	270	110
τ / s	422,3	241,7	109,7	470,2	297,3	124,7	546,6	335,0	151,4
	2	1	9	3	2	6	5	5	6
V_a / mL	2,06	1,38	2,41	1,63	1,98	2,66	2,42	1,02	1,45
V_b / mL	2,94	3,62	2,52	3,37	3,02	2,34	2,58	3,98	3,55
$\dot{V}_{\text{Kurz}} / \text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$	-	-	-	-	-	-	-	0,322	-
Bo	0,35	0,50	0,30	0,40	0,40	0,40	0,40	0,25	0,30

Tabelle 5-2: : Zusammenstellung der Messergebnisse für den kleinen Reaktor (70 mL).

$V_R=70 \text{ mL}$	$\vartheta / 300 \text{ }^{\circ}\text{C}$			$\vartheta / 350 \text{ }^{\circ}\text{C}$			$\vartheta / 400 \text{ }^{\circ}\text{C}$		
$\dot{V} / \text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$	1,895	7,580	9,000	1,610	6,510	7,840	1,130	4,570	5,480
τ_{Tot} / s	260	60	50	310	70	60	420	100	80
τ / s	1395,5	437,4	329,8	1766,3	422,5	393,3	1665,7	512,6	421,4
	6	2	8	7	0	0	5	4	7
V_a / mL	51,91	62,37	67,67	62,84	66,13	60,71	55,28	58,80	58,85
V_b / mL	16,38	6,93	1,53	6,45	3,16	8,60	14,01	10,50	10,44
$\dot{V}_{Kurz} / \text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Bo	1,10	0,75	0,80	1,1	0,90	0,70	1,05	1,00	0,95

Es ist zu erkennen, dass die entsprechenden Quotienten für den größeren Reaktor größer sind als die des kleinen Reaktors. Der prozentuale Anteil des Aktivvolumens für den großen Reaktor beträgt über 75 % des Reaktorvolumens. Anders ist das für den kleinen Reaktor. Für diesen Fall ist der prozentuale Anteil des Reaktorvolumens immer kleiner 50 % bezogen auf das Reaktorvolumen. Die kleinen Bodensteinzahlen für beide Reaktoren rechtfertigen durchaus die Verwendung eines idealen Rührkessels.

5.2. Bestimmung der kinetischen Parameter und Parameterschätzung

5.2.1. Globalkinetik

Das vorangegangene Kapitel bestätigt die Annahme, dass der verwendete Reaktor in guter Näherung als ein idealer kontinuierlicher Rührkessels (CSTR) beschrieben werden kann und zur Ermittlung der kinetischen Parameter wird folgende Bilanzgleichung (Formel 5-1) verwendet

Formel 5-1

$$0 = \frac{c_i^{ein} - c_i^{aus}}{\tau} + \sum_j v_{i,j} \cdot r_j$$

Zur Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten wird von einer Reaktion pseudo-erster Ordnung ausgegangen, da das Lösungsmittel Wasser im Überschuss vorliegt (Formel 5-2).

$$0 = \frac{c_{0,BD} - c_{BD}}{\tau} - k \cdot c_{BD}$$

Zur Ermittlung der Geschwindigkeitskonstanten müssen die Konzentrationen unter Reaktionsbedingungen berechnet werden. Dies erfolgt mit Formel 5-3:

$$c_i(T,p) = \frac{c_{i,STP} \cdot \rho_{LM,Reaktor}}{\rho_{LM,STP}}$$

$c_i(T,p)$	Konzentration unter Reaktionsbedingungen / mol L ⁻¹
$\rho_{LM,Reaktor}$	Dichte des Reaktionsgemisch unter Reaktionsbedingungen / g cm ⁻³
$\rho_{LM,STP}$	Dichte des Reaktionsgemisch unter Standardbedingungen / g cm ⁻³
$c_{i,STP}$	Konzentration unter Standardbedingungen / mol L ⁻¹

Da die Dichten für die Reaktionsgemische nicht literaturbekannt sind und der Organikanteil im Gemisch relativ klein ist, werden als gute Näherung zur Berechnung der Konzentration unter Reaktionsbedingungen die Dichten von reinem Wasser verwendet.

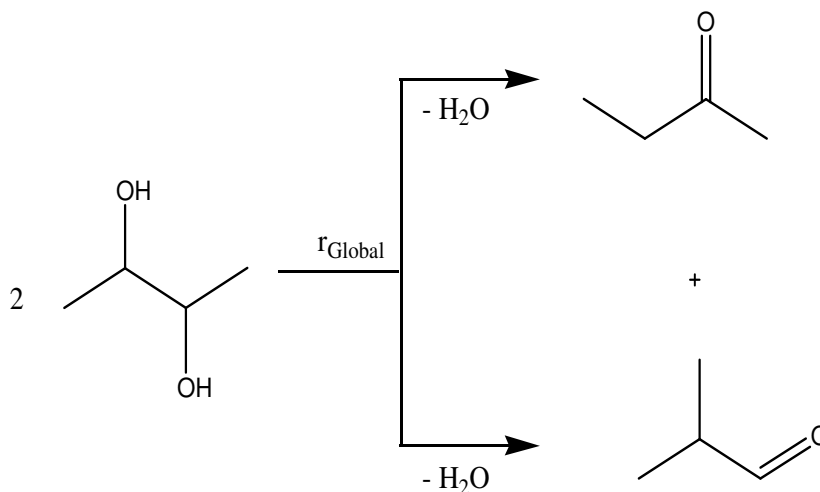


Abbildung 5-7: Reaktionsschema zur Dehydratisierung von 2,3-Butandiol.

Die Geschwindigkeitskonstanten wurden durch graphische Auswertung für das in Abbildung 5-7 gezeigte Reaktionschema bestimmt (Abbildung 5-8).

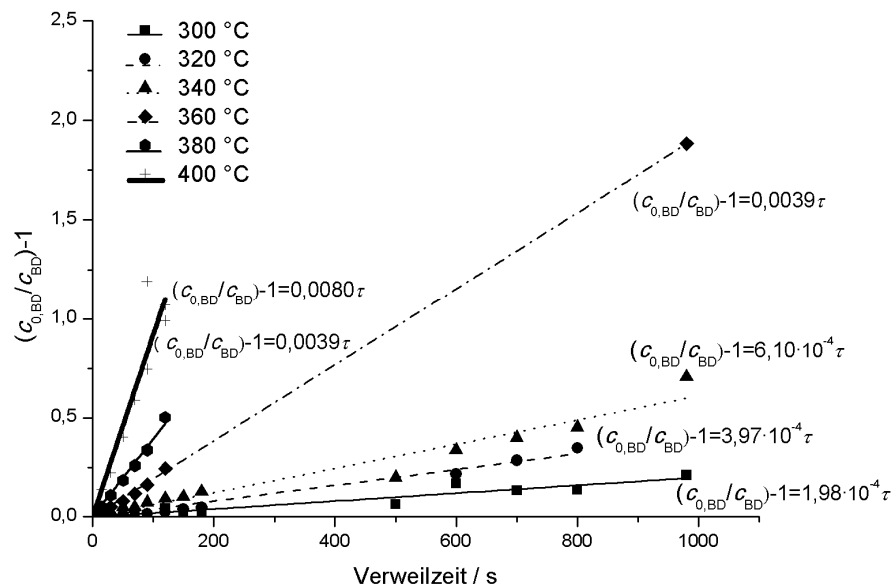


Abbildung 5-8: Auftragung von $(c_{0,BD}/c_{BD})-1$ gegen die Verweilzeit zur Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten für einen Temperaturbereich von 300 - 400 °C bei 34 MPa.

In der folgenden Tabelle sind die ermittelten Geschwindigkeitskonstanten für die Dehydratisierung von 2,3-Butandiol für einen Temperaturbereich von 300 - 400 °C bei 34 MPa und ohne Zusatz aufgelistet. Aus den ermittelten Geschwindigkeitskonstanten wird die Aktivierungsenergie nach Arrhenius und der präexponentielle Faktor ermittelt (Abbildung 5-9).

Tabelle 5-3: Zusammenfassung der ermittelten Geschwindigkeitskonstanten für einen Temperaturbereich von 300 - 400 °C bei 34 MPa ohne Zusatz.

Temperatur $\vartheta / ^\circ\text{C}$	Geschwindigkeitskonstante k / s^{-1}	Standardfehler	R^2
300	$1,98 \cdot 10^{-4}$	$1,3 \cdot 10^{-5}$	0,9511
320	$3,97 \cdot 10^{-4}$	$1,5 \cdot 10^{-5}$	0,9829
340	$6,10 \cdot 10^{-4}$	$2,8 \cdot 10^{-5}$	0,9717
360	0,00192	$1,2 \cdot 10^{-5}$	0,9997
380	0,0039	$9,9 \cdot 10^{-4}$	0,9955
400	0,0080	$7,3 \cdot 10^{-5}$	0,9995

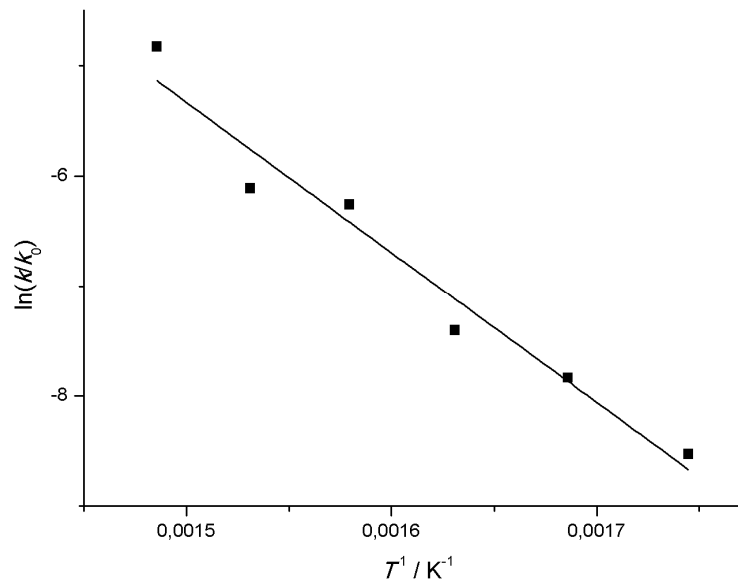


Abbildung 5-9: Arrhenius-Diagramm zur Bestimmung der Aktivierungsenergie für einen Temperaturbereich von 300 - 400 °C bei 34 MPa.

Es ergibt sich eine Aktivierungsenergie von $113 \pm 11 \text{ kJ mol}^{-1}$ und ein präexponentieller Faktor von $3,59 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$ ($R^2=0,9520$). Anschließend wurden nach der gleichen Vorgehensweise die Geschwindigkeitskonstanten und die Aktivierungsenergien für die Dehydratisierung von 2,3-Butandiol für einen Temperaturbereich von 300 - 360 °C bei 34 MPa und in Gegenwart von 800 ppm (g g^{-1}) Zinksulfat bestimmt.

In Abbildung 5-10 ist $(c_0/c)-1$ gegen die Verweilzeit aufgetragen, um die Geschwindigkeitskonstanten zu ermitteln.

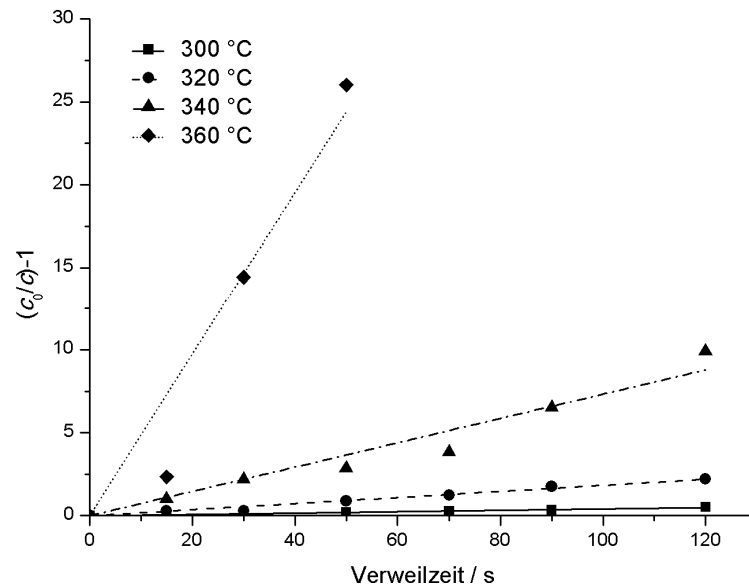


Abbildung 5-10: Auftragung von $(c_0/c)-1$ gegen die Verweilzeit zur Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten für einen Temperaturbereich von 300 - 400 °C bei 34 MPa und in Gegenwart von 800 ppm (g g^{-1}) ZnSO_4 .

In Tabelle 5-4 sind die Ergebnisse für die ermittelten Geschwindigkeitskonstanten und der Standardfehler aufgeführt. Aus den ermittelten Geschwindigkeitskonstanten ergibt sich durch Auftragung von $\ln(k/k_0)$ gegen die reziproke folgendes Arrhenius-Diagramm.

Tabelle 5-4: Zusammenfassung der ermittelten Geschwindigkeitskonstanten für einen Temperaturbereich von 300 - 400 °C bei 34 MPa und in Gegenwart von 800 ppm (g g^{-1}) ZnSO_4 .

Temperatur $\vartheta / ^\circ\text{C}$	Geschwindigkeitskonstante k / s^{-1}	Standardfehler	R^2
300	0,004	$1,66 \cdot 10^{-4}$	0,9883
320	0,0183	$6,83 \cdot 10^{-4}$	0,9903
340	0,0731	0,0044	0,9755
360	0,4878	0,0503	0,9588

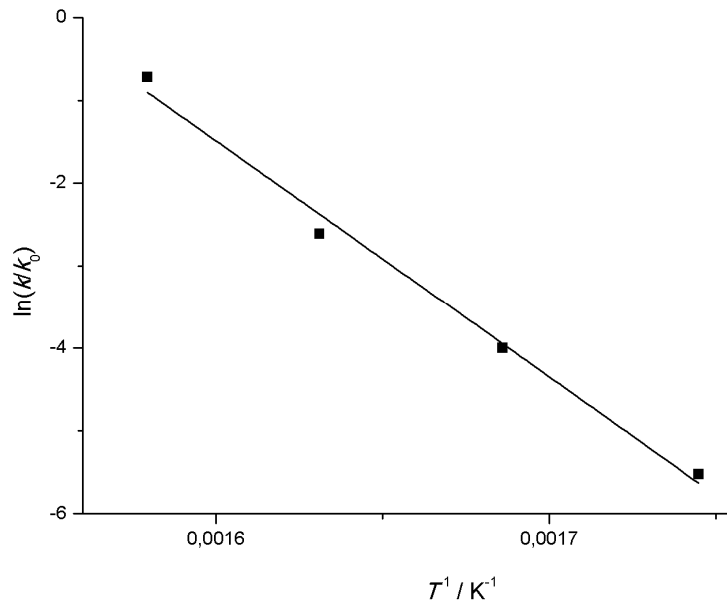


Abbildung 5-11: Arrhenius-Diagramm zur Bestimmung der Aktivierungsenergie für einen Temperaturbereich von 300 - 400 °C bei 34 MPa und in Gegenwart von 800 ppm (g g⁻¹) ZnSO₄.

Die Aktivierungsenergie mit Zinksulfat beträgt $238 \pm 15 \text{ kJ mol}^{-1}$ und es wird ein präexponentieller Faktor von $1,67 \cdot 10^{19} \text{ s}^{-1}$ ($R^2 = 0,9873$) bestimmt. Ein Vergleich der Aktivierungsenergie ohne Zinksulfat mit denen mit Zinksulfatzusatz zeigt, dass die Zugabe des Elektrolyten die Aktivierungsenergie deutlich erhöht. Dies kann jedoch nicht sein, da die Zugabe des Sulfatsalzes deutlich die Geschwindigkeitskonstanten erhöht. Folglich hat das Sulfatsalz einen großen Einfluss auf den Reaktionsmechanismus. Es kann also dieses einfache Modell nicht zur Ermittlung der kinetischen Parameter verwendet werden. Im folgenden Kapitel wird ein genaueres/besseres Modell und eine Vorgehensweise zur Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten und Aktivierungsenergie nach Arrhenius vorgestellt.

5.2.2. Parameterschätzung / Simulation

Als Reaktormodell wird nach der guten Übereinstimmung der Verweilzeitverteilung mit dem mathematischen Modell eines idealen Rührkessel der CSTR verwendet (Abbildung 5-12).

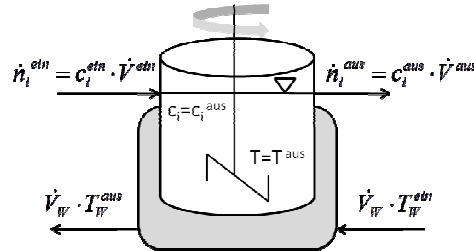


Abbildung 5-12: Verwendetes Reaktormodell (CSTR) zur Bestimmung der kinetischen Parameter mittels Parameterschätzung.

Entsprechend des Reaktionsmechanismus besteht die Reaktion aus sechs Elementarreaktionen, wie Abbildung 5-13 zeigt.

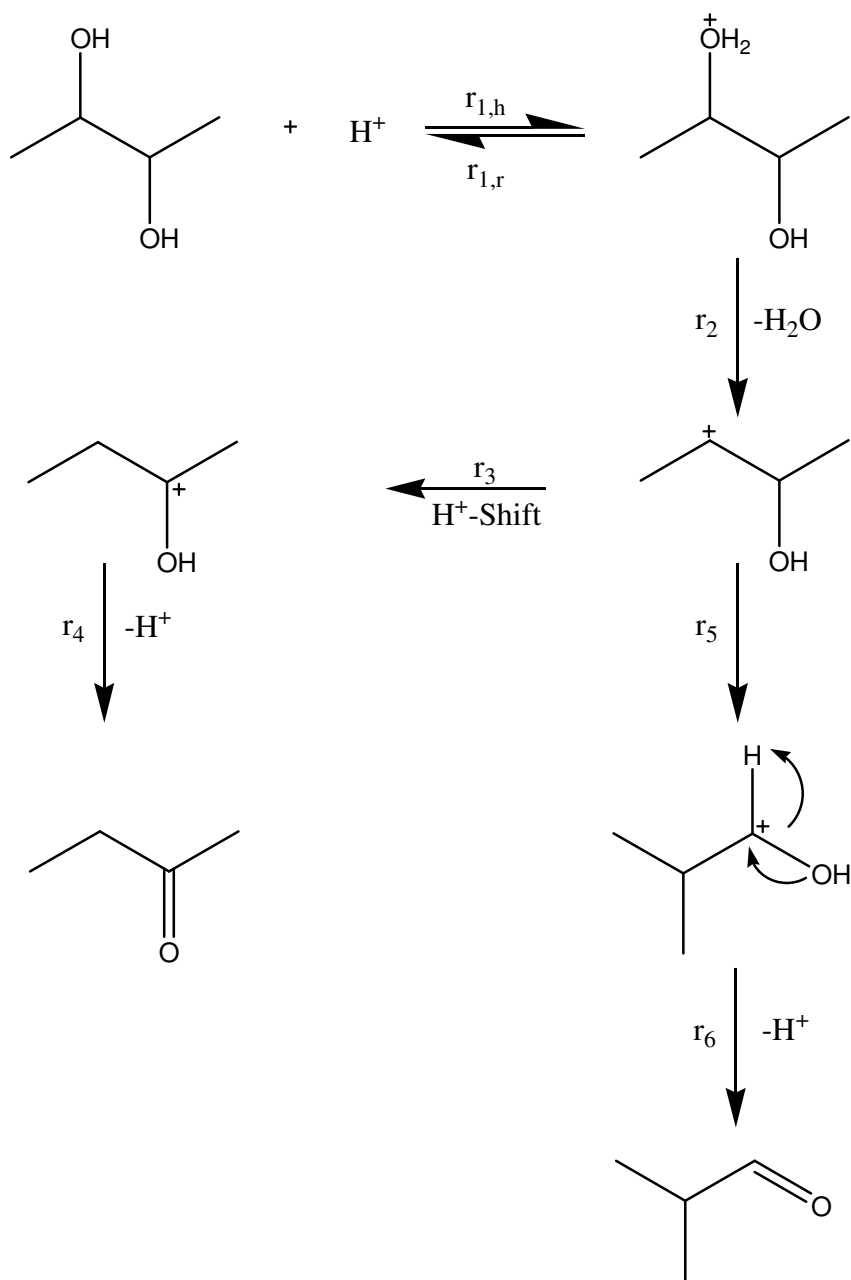


Abbildung 5-13: Elementarreaktionen zur Dehydratisierung von 2,3-Butandiol.

Die Berücksichtigung aller sechs Elementarreaktionen erweist sich als äußerst schwierig, da die Konzentrationsbestimmung der kurzlebigen protonierten Zwischenstufen und des Butenols aufgrund der Tautomerisierung nicht möglich war. Zur Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten und Aktivierungsenergie nach Arrhenius wird das Reaktionsmodell mit den sechs Elementarreaktionen vereinfacht (Abbildung 5-14).

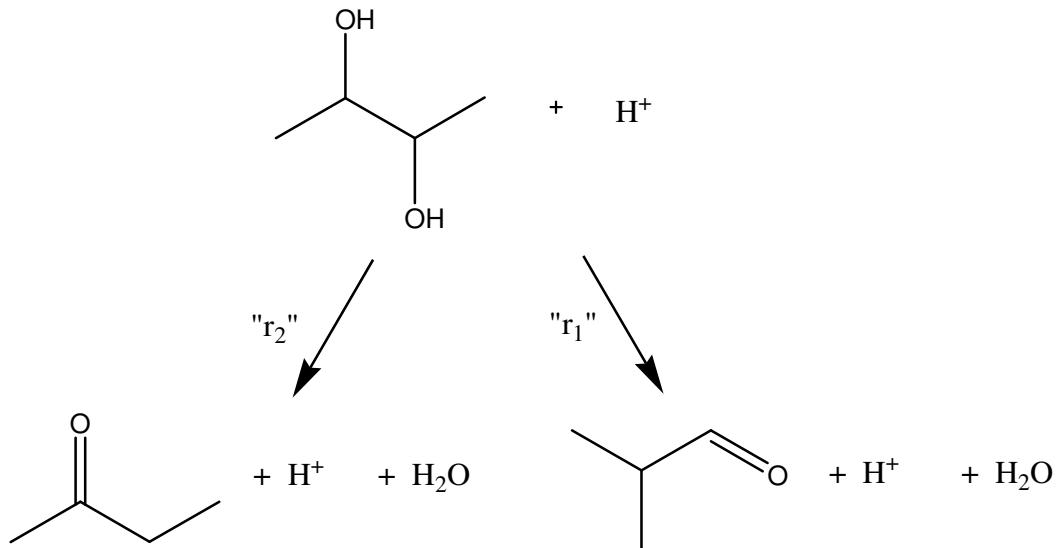


Abbildung 5-14: Vereinfachtes Reaktionsmodell zur Bestimmung der kinetischen Parameter.

Das vereinfachte Reaktionsmodell besteht nun aus zwei Elementarreaktionen, die die H^+ -Konzentrationen unter Reaktionsbedingungen berücksichtigen. Für diese vereinfachte Reaktion ergeben sich für das Edukt und die beiden Produkte drei Stoffbilanzgleichungen.

Für das 2,3-Butandiol (BD) ergibt sich die folgende Stoffbilanzgleichung.

Formel 5-4

$$0 = \frac{c_{0,BD} - c_{BD}}{\tau} - r_1 - r_2$$

Formel 5-5

$$c_{0,BD} = (1 + k_1 \cdot c_{H^+} \cdot \tau + k_2 \cdot c_{H^+} \cdot \tau) \cdot c_{BD}$$

Formel 5-6 und Formel 5-7 zeigen die Stoffbilanzgleichung für das Isobutyraldehyd (IB).

Formel 5-6

$$\begin{aligned} 0 &= \frac{c_{0,IB} - c_{IB}}{\tau} + r_1 \\ &= \frac{c_{0,IB} - c_{IB}}{\tau} + r_1 \end{aligned}$$

Formel 5-7

$$c_{0,IB} = c_{IB} - k_1 \cdot c_{H^+} \cdot \tau \cdot c_{BD}$$

Für das 2-Butanon (BN) gelten folgende Zusammenhänge bzgl. der Stoffbilanzgleichungen (Formel 5-8 bzw. Formel 5-9).

Formel 5-8

$$0 = \frac{c_{0,BN} - c_{BN}}{\tau} + r_2$$

Formel 5-9

$$c_{0,B} = c_{BN} - k_2 \cdot c_{H^+} \cdot \tau \cdot c_{BD}$$

In der folgenden Tabelle werden die H^+ -Konzentrationen unter Reaktionsbedingungen aufgeführt.

Tabelle 5-5: Verwendete H^+ -Konzentration [Haar, 1994] zur Bestimmung der kinetischen Parameter.

$\vartheta / ^\circ\text{C}$	$c(H^+) / \text{mol L}^{-1}$
300	$3,05 \cdot 10^{-6}$
320	$2,66 \cdot 10^{-6}$
340	$2,14 \cdot 10^{-6}$
360	$1,50 \cdot 10^{-6}$

Das überbestimmte lineare Gleichungssystem besteht aus drei Gleichungen mit zwei Unbekannten. Die Lösung dieses Gleichungssystem wird wie folgt bestimmt: Zunächst wird aus den drei Stoffbilanzgleichungen eine Matrix (Formel 5-10) aufgestellt, die wie folgt aussieht:

Formel 5-10

$$\begin{bmatrix} 1 + k_1 \cdot c_{H^+} \cdot \tau + k_2 \cdot c_{H^+} \cdot \tau & 0 & 0 \\ -k_1 \cdot c_{H^+} \cdot \tau & 1 & 0 \\ -k_2 \cdot c_{H^+} \cdot \tau & 0 & 1 \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} c_{BD} \\ c_{IB} \\ c_{BN} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} c_{0,BD} \\ c_{0,IB} \\ c_{0,BN} \end{bmatrix}$$

Die Matrize wird dann durch Bildung der inversen Matrize mit Excel gelöst. Diese Parameterabschätzung arbeitet nach der Methode der kleinsten Fehlerquadratsumme (residuenorientiert) zwischen den experimentellen Messergebnissen und den berechneten Werten. Zum Lösen des Minimierungsproblems wird der Excel-Solver verwendet. Mit Hilfe der Parameterabschätzung werden die Geschwindigkeitskonstanten global über die Konzentrations-Verweilzeit-Verläufe für alle Temperaturen gleichzeitig angepasst.

Die ermittelten Konzentrations-Verweilzeit-Verläufe aus der Parameterabschätzung für die unterschiedlichen Temperaturen sind in Abbildung 5-15 dargestellt.

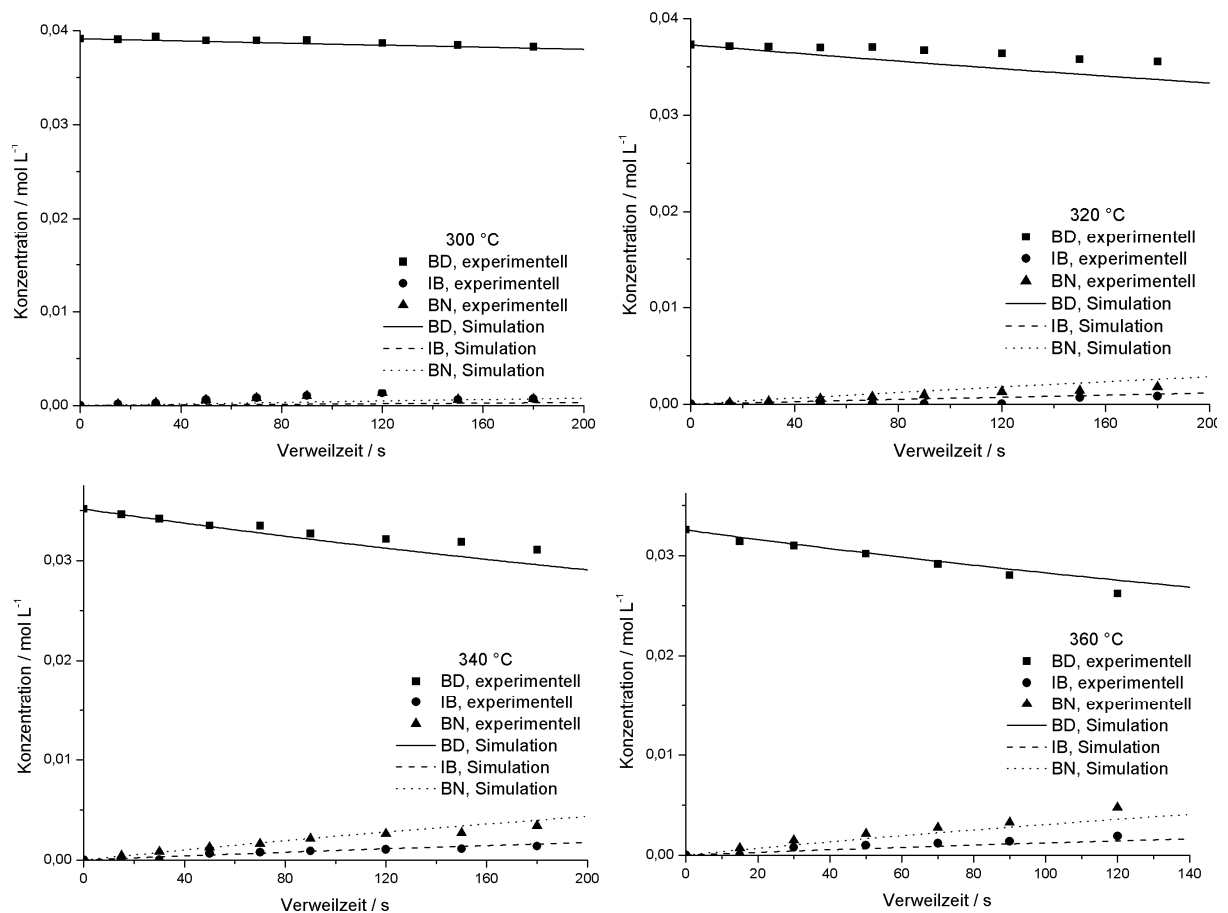


Abbildung 5-15: Ermittelte Konzentrations-Verweilzeit-Verläufe für unterschiedliche Temperaturen bei 34 MPa und ohne Zusatz.

Aus den berechneten Geschwindigkeitskonstanten resultiert eine Aktivierungsenergie von $113 \pm 3 \text{ kJ mol}^{-1}$ bzgl. Isobutyraldehyd und für das 2-Butanon ergibt sich eine Aktivierungsenergie von $113 \pm 3 \text{ kJ mol}^{-1}$. Der präexponentielle Faktor beträgt $2,73 \cdot 10^{11} \text{ s}^{-1}$ bzgl. Isobutyraldehyd und $7,55 \cdot 10^{11} \text{ s}^{-1}$ bzgl. 2-Butanon ($R^2=1$).

Im nächsten Schritt wurden die Konzentrations-Verweilzeit-Verläufe für einen Temperaturbereich von 300 - 360 °C bei 34 MPa und unter Zugabe von 800 ppm (g g^{-1}) ZnSO_4 nur durch Variation der H^+ -Konzentration angepasst, während die Aktivierungsenergien und präexponentiellen Faktoren konstant blieben.

Die dazugehörigen Konzentrations-Verweilzeit-Verläufe sind in Abbildung 5-16 dargestellt.

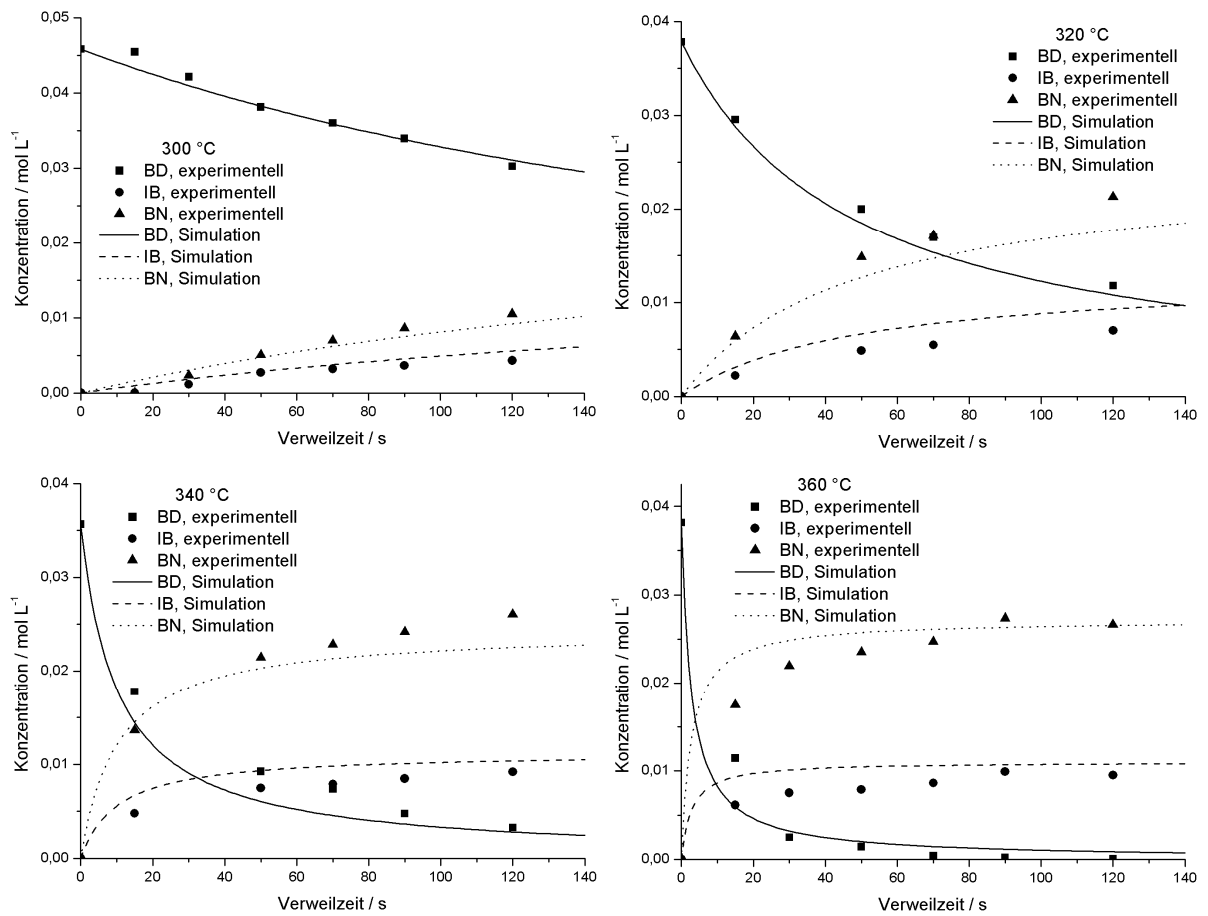


Abbildung 5-16: : Ermittelte Konzentrations-Verweilzeit-Verläufe für unterschiedliche Temperaturen bei 34 MPa und mit 800 ppm (g g⁻¹) ZnSO₄.

Diese Parameterschätzung basiert auf der Annahme, dass eine Zugabe des Zinksulfats die Konzentration der H^+ -Ionen erhöht. Die Konzentrationserhöhung wird durch das Auftreten der Gleichgewichte, die in Abbildung 5-17 dargestellt sind, hervorgerufen.

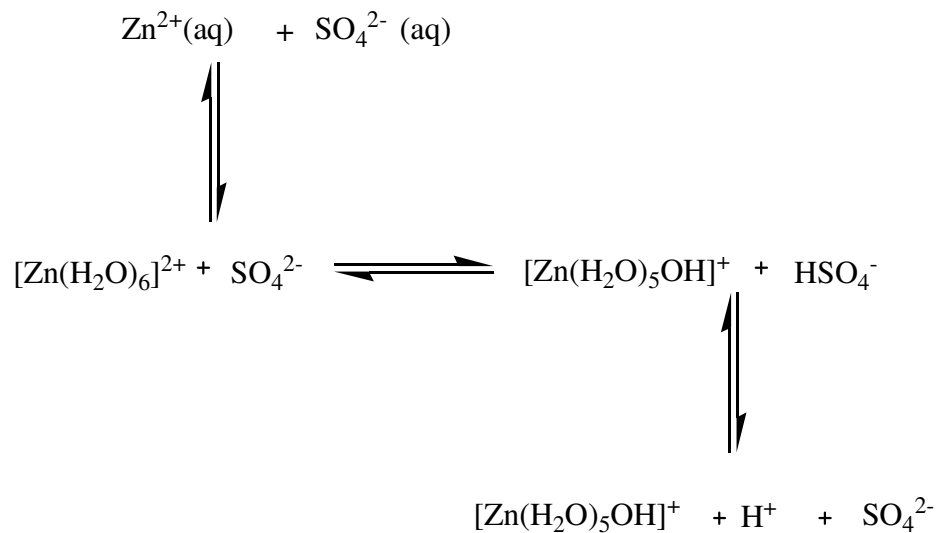


Abbildung 5-17: Dissoziation von Zinksulfat in Wasser.

Der Zusammenhang zwischen der Temperatur und der H^+ -Konzentration ohne und mit Zinksulfat ist in der folgenden Graphik dargestellt.

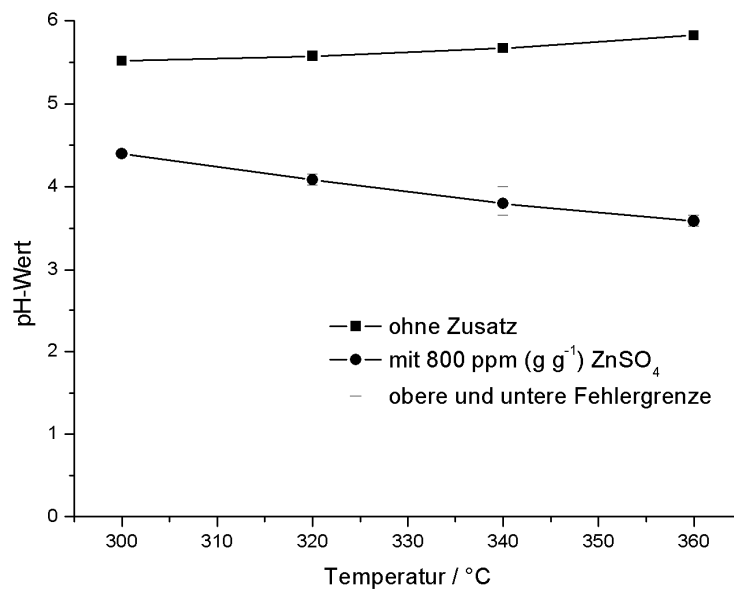


Abbildung 5-18: pH-Wert in Abhängigkeit der Temperatur bei 34 MPa und mit 800 ppm (g g⁻¹) ZnSO₄.

Analog zur Anpassung der Konzentrations-Verweilzeit-Verläufe für einen Temperaturbereich von 300 - 360 °C bei 34 MPa und mit 800 ppm (g g^{-1}) ZnSO_4 wurde für 320 °C und einem Zinksulfatkonzentrationsbereich von 200 - 1600 ppm (g g^{-1}) ZnSO_4 vorgegangen.

Die H^+ -Konzentration wurde solange verändert bis eine gute Näherung zwischen den experimentell bestimmten Werten und den Simulationsdatenpunkte erreicht wurde (Abbildung 5-19).

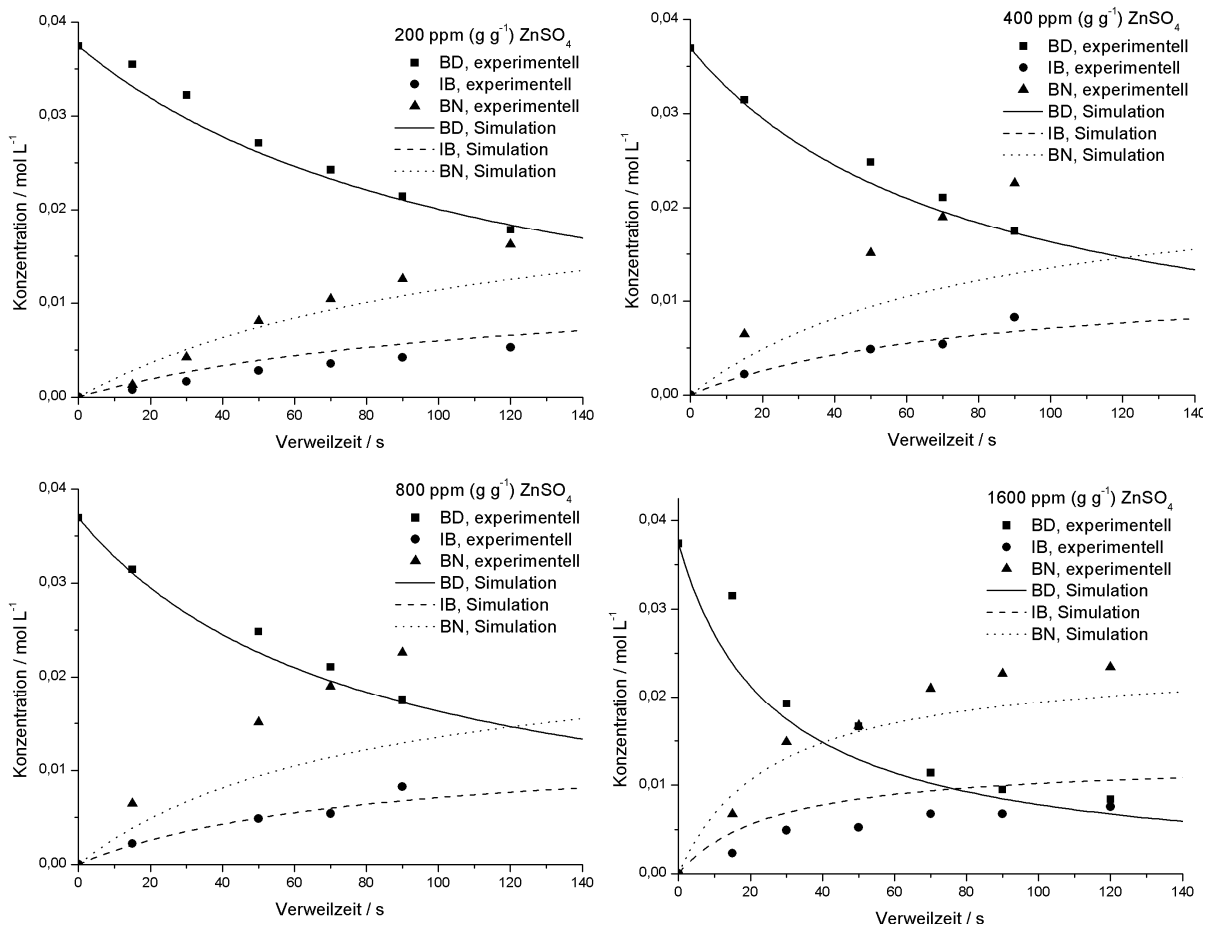


Abbildung 5-19: Konzentrations-Verweilzeit-Verläufe bei 320 °C, 34 MPa und mit unterschiedlicher Zinksulfatkonzentration (200 - 1600 ppm (g g^{-1})).

Aus der Anpassung der Konzentrations-Verweilzeit-Verläufe ergibt sich für die H^+ - und Zinksulfatkonzentration der in Abbildung 5-20 dargestellte Zusammenhang.

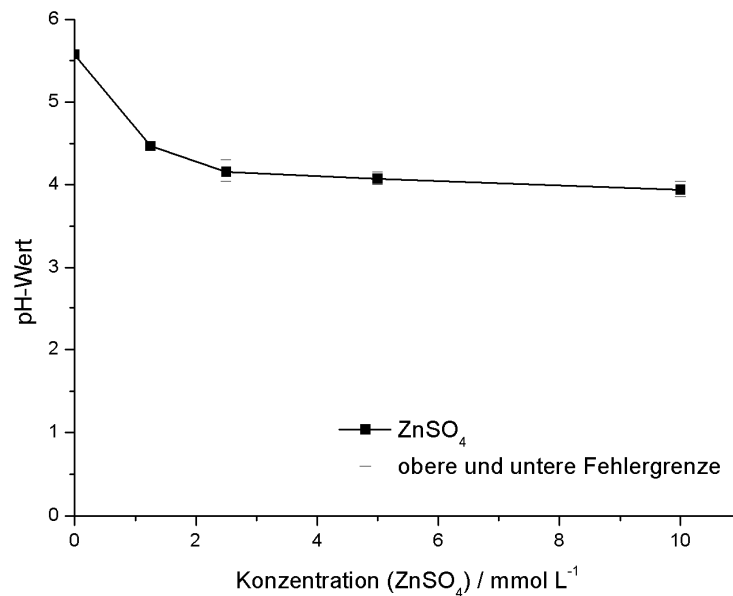


Abbildung 5-20: Logarithmierte H^+ -Konzentration in Abhängigkeit der Zinksulfatkonzentration bei 320 °C und 34 MPa.

Wie aus Abbildung 5-20 ersichtlich nimmt mit zunehmender Zinksulfatkonzentration auch die H^+ -Konzentration zu. Es kann weiterhin festgestellt werden, dass die Zugabe einer geringen Zinksulfatkonzentration eine signifikante H^+ -Konzentrationssteigerung hervorruft. Eine weitere Zinksulfatkonzentrationserhöhungen führt zu wesentlich geringeren Zunahmen der H^+ -Konzentration. Das hier vorgeschlagene Modell zur Parameterschätzung liefert vernünftige Werte für die Aktivierungsenergien und belegt die Annahme, dass Zinksulfat eine pH-Wert-Verschiebung verursacht.

6. Zusammenfassung

Auf der Suche nach alternativen Kohlenstoffquellen zeigt der Einsatz von nachwachsenden Rohstoffen großes Potential zur Erzeugung chemischer Produkte. Besonders die Dehydratisierung von Mono-, Di- und Triolen in nah- und überkritischem Wasser zu technisch wichtigen Zwischenprodukten scheint eine aussichtsreiche nachhaltige Synthesestrategie [Henk, 2004; Lehr, 2008; Ott, 2006; Richter, 2002; Vogel, 2007] zu sein, da diese fermentativ aus Kohlenhydraten zugänglich sind.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Dehydratisierung folgender Polyole in nah- und überkritischem Wasser untersucht:

- 2,3-Butandiol
- 2-Methyl-1,3-Propandiol
- 1,2,4-Butantriol.

Die Experimente wurden in einer Hochdruckanlage mit einem kontinuierlich betriebenen Rührkessel als Reaktoreinheit durchgeführt. Der Schwerpunkt der Experimente lag auf der Untersuchung der Dehydratisierung der Diole bzw. Triole in einem Temperaturbereich von 300 - 400 °C und bei Drücken von 20 - 40 MPa. Die Messungen erfolgten über einen Verweilzeitbereich von 10 bis 980 s. Der Einfluss verschiedener Additive (Übergangsmetallsulfate, -nitrate und -acetate, Ammoniumhydrogenphosphat und Phosphorsäure) auf Umsatz und Selektivität wurde untersucht. Die flüssigen Reaktionsprodukte wurden mittels eines HPLC-Systems quantitativ analysiert, wobei die qualitative Charakterisierung teilweise durch ^1H - und ^{13}C -NMR erfolgte. Die gasförmigen Produkte wurden qualitativ mittels eines FT-IR-Spektrometers identifiziert.

Dehydratisierung von 2,3-Butandiol

Der Schwerpunkt der Untersuchungen lag auf der Dehydratisierung von 2,3-Butandiol in nah- und überkritischem Wasser. Als Produkte werden Isobutyraldehyd und 2-Butanon erhalten.

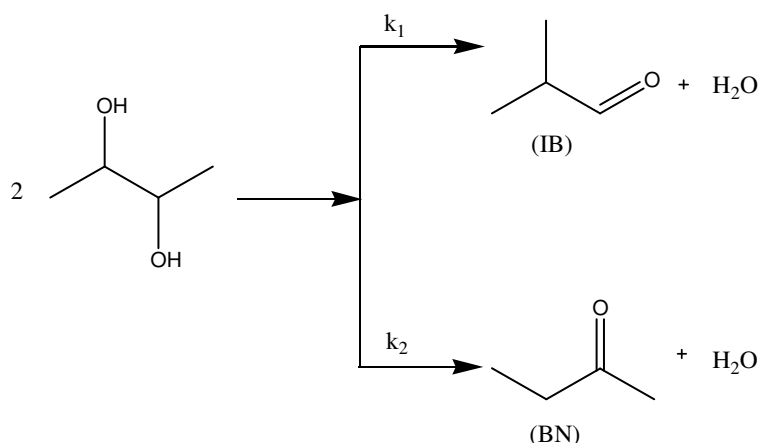


Abbildung 6-1: Reaktionsschema zur Dehydratisierung von 2,3-Butandiol.

2,3-Butandiol existiert in drei Stereoisomeren, die beiden Enantiomere (*R,R*)- und (*S,S*)-2,3-Butandiol sowie eine *meso*-Form (*R,S*)-2,3-Butandiol. Es wurde das Umsatz-Selektivitätsverhalten der unterschiedlichen Stereoisomere des 2,3-Butandiols auf untersucht. Die höchste Ausbeute bzgl. 2-Butanon erhält man bei Einsatz von reinem (*R,R*)-2,3-Butandiols ($Y(\text{BN})=91\%$), gefolgt vom Gemisch aus allen drei Stereoisomeren ((*R,R*)-, (*S,S*)- und *meso*-2,3-Butandiol) ($Y(\text{BN})=81\%$) und vom *meso*-2,3-Butandiols ($Y(\text{BN})=78\%$). Dies steht im Einklang zu den Ergebnissen von Bucsi [Bucsi, 1994], der eine höhere Reaktionsgeschwindigkeit der *c2*-symmetrischen Isomere feststellt. Über eine stereochemische Betrachtung kann die Produktverteilung zugunsten des 2-Butanon sowie die schnellere Reaktion der *rac*-Isomere erklärt werden.

Aus vorangegangenen Arbeiten ist bekannt, dass die Zugabe von Zinksulfat das Umsatz- und Selektivitätsverhalten verbessern kann [Bicker, 2005; Ott, 2005]. Im Rahmen dieser Arbeit wurde der Einfluss von Zinksulfat sowie weiteren Sulfatsalzen, wie zum Beispiel Aluminium(III)-, Cer(IV)- und Eisen(III)sulfat, untersucht. Es konnte festgestellt werden, dass Umsatz und Ausbeute bzgl. 2-Butanon unter Zugabe von Aluminium(III)-, Cer(IV)- und Eisen(III)sulfat erhöht werden kann. Sie stellen eine kostengünstigere Alternative zum Zinksulfat dar. In Abbildung 6-2 wird exemplarisch für die Dehydratisierung von 2,3-Butandiol die Selektivität in Abhängigkeit des Umsatzes gezeigt, welcher über eine Verweilzeitvariation eingestellt wurde.

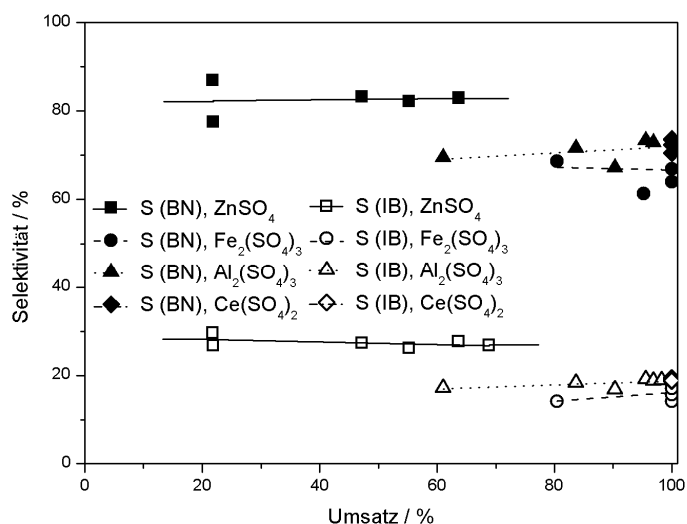


Abbildung 6-2: Selektivitäts-Umsatz-Diagramm für die Dehydratisierung von 2,3-Butandiol bei 320 °C und 34 MPa in Gegenwart verschiedener Elektrolyte.

Im Vergleich zum Zinksulfat erhöhen Aluminium(III)-, Cer(IV)- und Eisen(III)sulfat deutlich die Aktivität und führen bei 320 °C und 34 MPa zur vollständigen Umsetzung des 2,3-Butandiols. Es wird vermutet, dass der positive Einfluss des Aluminiumsulfats auf eine pH-Wert-Verschiebung zurückzuführen ist.

Desweiteren wurde der Einfluss verschiedener Anionen am Beispiel des Zinks (Zinkacetat, -nitrat und -sulfat) auf die Dehydratisierung von 2,3-Butandiol untersucht. Entsprechend der Säurestärke in Wasser liefert der Zusatz von Zinksulfat die besten Ergebnisse (Umsatz: 69 %, Ausbeute: 56 % (BN), 18 % (IB)). Hingegen liegt bei Zusatz von Zinkacetat der Umsatz nur bei 22 %, die Ausbeute bzgl. 2-Butanon bei 13 % und bzgl. Isobutyraldehyd bei 6 %. Dies lässt ebenfalls auf eine pH-Wertänderung schließen.

Die experimentell durchgeführten Versuche dienen als Basis für die kinetische Modellierung eines Reaktionsnetzes. Durch Verweilzeitverteilungsexperimente mittels Stoßmarkierung unter Reaktionsbedingungen wurde nachgewiesen, dass der verwendete Reaktor in guter Näherung als ein idealer kontinuierlicher Rührkessel (CSTR) beschrieben werden kann.

Das Reaktionsnetz wurde durch chemische Reaktionsmodelle mathematisch abgebildet und an die experimentellen Daten angepasst (Simulation und Modelldiskriminierung). Mittels Parameterabschätzung wurden die Geschwindigkeitskonstanten unter Berücksichtigung der H^+ -Konzentration unter Reaktionsbedingungen bestimmt. Aus der Temperatur-Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten resultiert eine Aktivierungsenergie von 113 kJ mol^{-1} sowohl für das Isobutyraldehyd als auch für das 2-Butanon.

Im nächsten Schritt wurden die aus der Modellierung resultierenden Konzentrations-

Verweilzeit-Verläufe unter Zugabe von 800 ppm (g g^{-1}) ZnSO_4 nur durch Variation der H^+ -Konzentration an die experimentellen Werten angepasst, während die Aktivierungsenergien und präexponentiellen Faktoren konstant blieben.

Bei hohen Zinksulfatkonzentrationen konnte eine gute Übereinstimmung zwischen experimentellen und simulierten Daten bei Annahme einer hohen H^+ -Konzentration erzielt werden. Dies belegt die Annahme, dass das Zinksulfat eine pH-Wert-Verschiebung verursacht.

Dehydratisierung von 2-Methyl-1,3-Propandiol

Die Dehydratisierung von 2-Methyl-1,3-Propandiol führt zu den Produkten Isobutyraldehyd und *n*-Butyraldehyd.

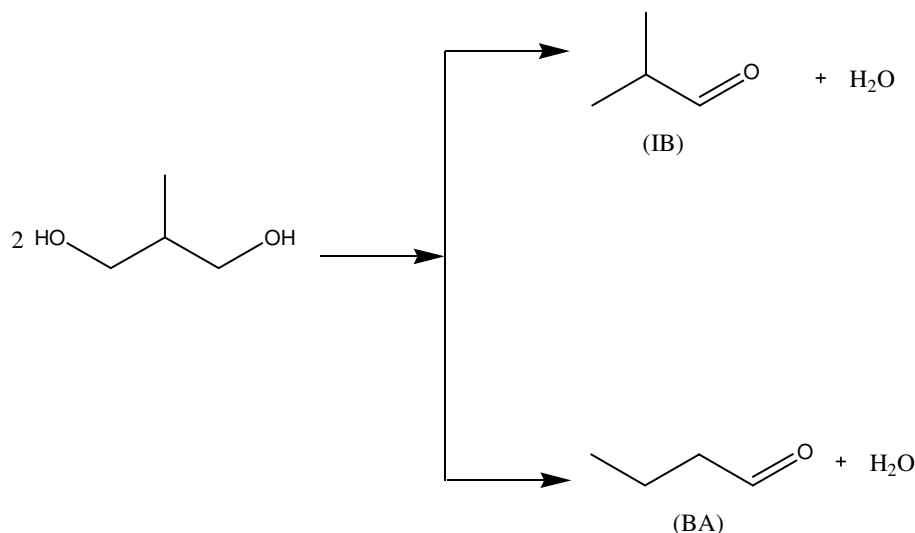


Abbildung 6-3: Reaktionsschema zur Dehydratisierung von 2-Methyl-1,3-Propandiol.

Es konnte festgestellt werden, dass ohne Zugabe von Elektrolyten keine Umsetzung des Diols stattfindet, so dass zweiwertige Sulfatsalze eingesetzt wurden. In Abbildung 6-4 wird die Selektivität in Abhängigkeit des Umsatzes für die Dehydratisierung von 2-Methyl-1,3-Propandiol dargestellt. Der Umsatz wurde über eine Verweilzeitvariation eingestellt.

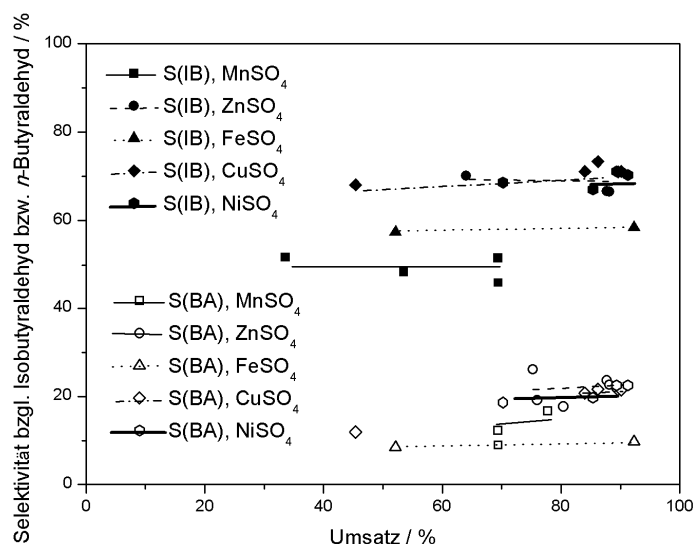


Abbildung 6-4: Selektivitäts-Umsatz-Diagramm für die Dehydratisierung von 2-Methyl-1,3-Propandiol bei 340 °C und 34 MPa in Gegenwart verschiedener Elektrolyte.

Diese Untersuchungen haben gezeigt, dass Umsatz und Ausbeute bzgl. beider Produkte entsprechend der Reihenfolge $\text{Cu}^{2+} \cong \text{Ni}^{2+} > \text{Fe}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Mn}^{2+}$ gesteigert werden können.

Dehydratisierung von 1,2,4-Butantriol

Die Dehydratisierung von Diolen mit benachbarten Hydroxylgruppen und Hydroxylgruppen in 1,3-Stellung führt zu den entsprechenden Aldehyden bzw. Ketonen. Hingegen werden Diole mit Hydroxylgruppen in 1,4-Stellung zum entsprechenden Tetrahydrofuranderivat dehydratisiert. Es galt zu klären, was passiert wenn im selben Molekül gleichzeitig OH-Gruppen in 1,2- als auch in 1,4-Stellung vorliegen? Dies soll am Beispiel der Dehydratisierung von 1,2,4-Butantriol gezeigt werden.

Untersuchungen haben ergeben, dass bei der Dehydratisierung von 1,2,4-Butantriol 2-Hydroxy- und 3-Hydroxytetrahydrofuran als Produkte entstehen und dass die Dehydratisierung von Hydroxylgruppen in 1,4-Stellung gegenüber der 1,2-Stellung bevorzugt ist.

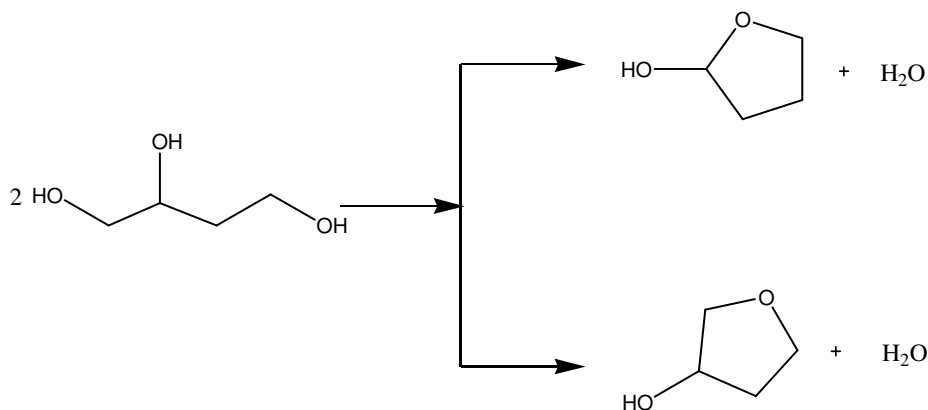


Abbildung 6-5: Reaktionsschema zur Dehydratisierung von 1,2,4-Butantriol.

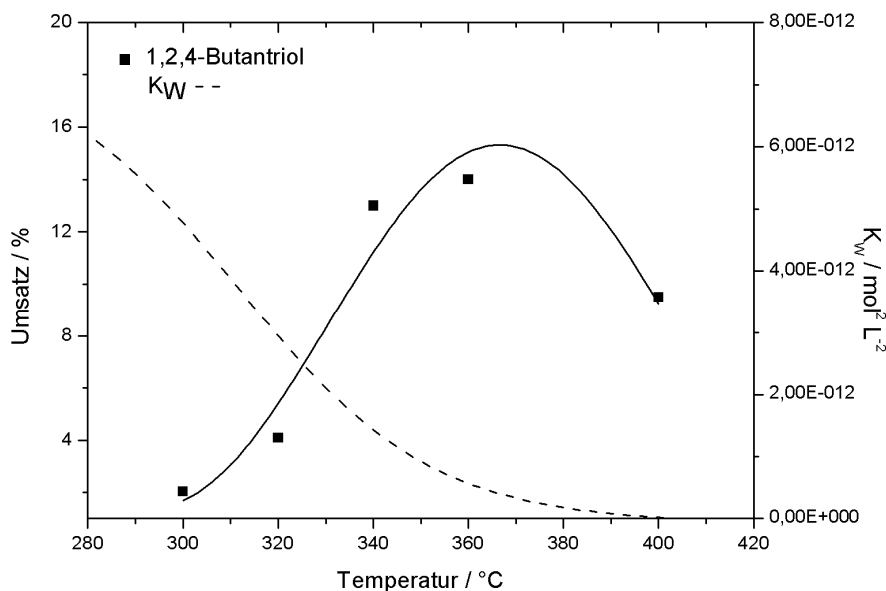


Abbildung 6-6: Umsatz und das Ionenprodukt K_W in Abhängigkeit der Temperatur 34 MPa und nach 50 s.

Wie aus Abbildung 6-6 ersichtlich, wird bei der Dehydratisierung von 1,2,4-Butantriol ein Umsatzmaximum in nahkritischem Wasser bei circa. 360 °C festgestellt. Dieses Umsatzmaximum resultiert aufgrund einer besseren Stabilisierung der jeweiligen ionischen Zwischenprodukte der Dehydratisierung bzw. Hydrolyse bei gleichzeitig hohem K_W -Wert und hohen Dielektrizitätskonstanten.

Das Umsatz- und Selektivitätsverhalten zur Dehydratisierung von 1,2,4-Butantriol wurde umfassend im Hinblick auf den Einfluss verschiedener Elektrolyte untersucht. Im Vergleich zu den Ergebnissen der Dehydratisierungsreaktionen der Diole beeinflussen die zweiwertigen Metallsulfate das Selektivitätsverhalten. So wird die höchste erreichte Selektivität von 2-Hydroxytetrahydrofuran (56 %) durch Zugabe von Kupfersulfat erreicht. Unter diesen

Reaktionsbedingungen wird für das 3-Hydroxytetrahydrofuran die Selektivität minimal. Im Vergleich zum Kupfersulfat resultiert die Zugabe von Zinksulfat in einer höchst erreichten Selektivität an 3-Hydroxytetrahydrofuran (70 %), wohingegen die Selektivität an 2-Hydroxytetrahydrofuran minimal wird. Damit wurde erstmals eine Möglichkeit zur gezielten Beeinflussung des 2-zu 3-Hydroxytetrahydrofuranverhältnisses gefunden.

7. Ausblick

Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Experimente zeigten einen positiven Einfluss der Elektrolyte auf die Dehydratisierung von Di- und Triolen in nah- und überkritischem Wasser. Besonders gute Ergebnisse wurden unter Zusatz von Aluminium(III)-, Cer(IV)- und Eisen(III)sulfat erreicht. Der Reaktorausstrag der Eisen(III)sulfatlösungen war klar, wohingegen die wässrige Aluminiumsulfatlösung einen weißen unlöslichen Feststoff enthielt. Bei diesem Feststoff könnte es sich entweder um Hydroniumaluminat (Abbildung 7-1) oder um Böhmit (Abbildung 7-2) handeln, das bevorzugt unter nah- und überkritischen Bedingungen gebildet wird [Wang, 2002].



Abbildung 7-1: Möglicher Mechanismus zur Bildung von Hydroniumalunit oberhalb 184 °C [Rudolph, 2002].

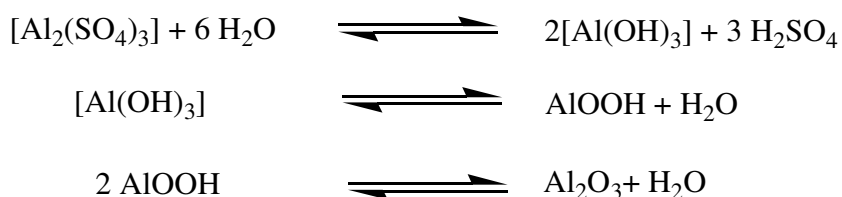


Abbildung 7-2: Möglicher Mechanismus zur Bildung von Böhmit.

Zur Strukturaufklärung des weißen Rückstandes sollte dieser von der wässrigen Lösung abgetrennt werden und mittels Röntgenbeugungsexperimenten die Struktur bestimmt werden.

Der unterschiedliche Einfluss von Zinkacetat, -nitrat und sulfat auf die Dehydratisierung von 2,3-Butandiol legt die Vermutung einer pH-Veränderung als Ursache nahe. Um die Ursache des positiven Einfluss von Zinksulfat endgültig eindeutig zu klären, müssten mit der konstruierten Sichtzelle in-situ-spektroskopische Ramanuntersuchungen unter Reaktionsbedingungen durchgeführt werden.

Es wurde eine Raman-Sichtzelle konstruiert um situ-spektroskopische Untersuchungen durchführen zu können (Abbildung 7-3). Das linke Bild ist aus der Perspektive von oben und zeigt den Aluminiumblock und das Saphirfenster in der Mitte. In der rechten Aufnahme ist die Zelle von unten abgebildet.

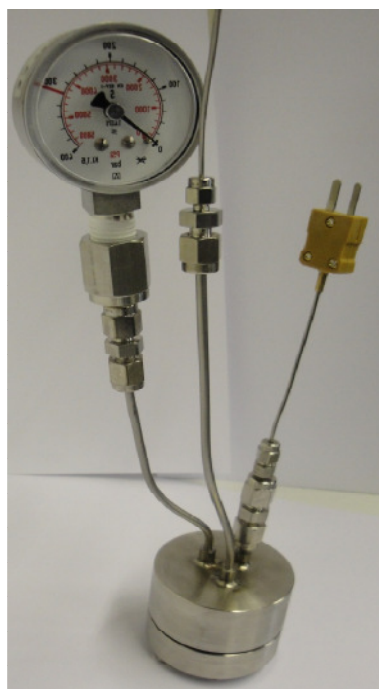
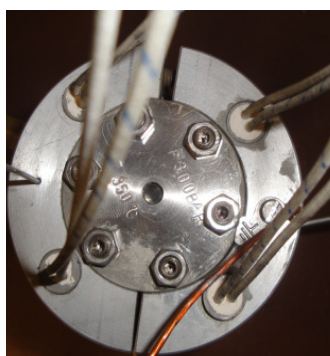


Abbildung 7-3: Fotografien der Sichtzelle.

Anhand der Bandenlage des Hydrosulfat- und Sulfat-Ions könnte die Vermutung einer möglichen Komplexierung des Zinks festgestellt oder ausgeschlossen werden. Analog zu den Forschungsergebnissen von Rudolph [Rudolph, 1999, b] kann über die Bandenintensität des Sulfat-Ions bei 981 cm^{-1} die Dissoziationskonstanten unter Reaktionsbedingungen ermittelt werden. Aus diesen könnte dann der pH-Wert berechnet werden.

Mittels ICP-Analysen des Reaktorausstrags wurden mögliche Korrosionsprodukte nach Zugabe verschiedener Zusätze quantitativ charakterisiert. Vor allem die Messungen unter Zusatz von Methansulfonsäure und verschiedenen Übergangsmetallsulfatsalzen (wie z.B. Cer(IV)sulfat, Eisen(II)- und Kupfer(II)sulfat) zeigten eine erhöhte Konzentration an Nickelkationen im Reaktorausstrag. Die Messungen unter Zugabe von Zinksulfat hingegen wiesen nur geringe Korrosion auf. Da Nickelsulfat als Zusatz eine Umsatz- und ausbeutesteigernde Wirkung auf die Dehydratisierungsreaktionen zeigte, kann die positive Wirkung der verschiedenen Elektrolyte nicht allein auf das Salz zurückgeführt werden, sondern Wandeffekte müssen auch als Ursache für Umsatz- und Ausbeuteerhöhungen betrachtet werden. Bei zukünftigen Versuchen in nah- und überkritischem Wasser sollten Korrosion und Wandeffekte immer berücksichtigt werden. Weiterhin ist es ratsam, selbst bei Versuche in einem Reaktor aus Inconel[®]625 in gewissen zeitlichen Abständen den Reaktorausstrag auf mögliche Korrosionsprodukte zu untersuchen und bei extremer Korrosion zu erneuern.

Am Beispiel der Dehydratisierung von 2,3-Butandiol wurde ein Modell zur Parameterschätzung der Geschwindigkeitskonstanten präsentiert, welches die

H^+ -Konzentration unter Reaktionsbedingungen bestimmt. Die Konzentrations-Verweilzeit-Verläufe der experimentellen Messergebnisse und der simulierten Werten stimmen gut überein. Wird zur Bestimmung der H^+ -Konzentration die ermittelte Aktivierungsenergie ohne Zusatz verwendet, so führt die Zugabe von 800 ppm ($g\ g^{-1}$) Zinksulfat bei 320 °C und 34 MPa zu einer H^+ -Konzentrationserhöhung um 31 %. Da das Modell als Elementarreaktion nur die direkte Bildung von 2-Butanon und Isobutyraldehyd berücksichtigt und nicht alle Elementarreaktionen, wie z.B. die Butenol-Bildung, könnte das Modell mittels geeigneter analytischer in-situ-spektroskopischer Untersuchungen weiterentwickelt werden.

8. Literaturverzeichnis

- Adkins, 1948 H. Adkins, H. R. Billica, The Hydrogenation of Esters to Alcohols at 25 - 150 °C, *J. Am. Chem. Soc.*, **1948**, 70, 3121-3125.
- Adshiri, 1992 T. Adshiri, K. Kanazawa, K. Arai, Rapid and Continuous Hydrothermal Synthesis of Boehmite Particles in Subcritical and Supercritical Water, *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, 75 (9), 2615-2618.
- Akiya, 2001 N. Akiya, P. E. Savage, Kinetics and Mechanism of Cyclohexanol Dehydration in High-Temperature Water, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2001**, 40, 1822-1831.
- Akiya, 2002 N. Akiya, P. E., Savage, Roles of Water for Chemical Reactions in High-Temperature Water, *Chem. Rev.*, 2002, 102, 2725-2750.
- Alexander, 1951 E. R. Alexander, D.C. Dittmer, Studies on the Mechanism of the Pinacol Rearrangement. I. Compounds Related to meso- and d,l-2,3-Butanediol, *J. Am. Chem. Soc.*, **1951**, 73, 1665-1668.
- Amarasekara, 2009 A. S. Amarasekara, C. C. Ebede, Zinc Chloride Mediated Degradation of Cellulose at 2.00 °C and Identification of the Products, *Bioresource Technology*, **2009**, 100 (21), 5301-5304.
- Amis, 1966 E. S. Amis, *Solvent Effects on Reaction Rates and Mechanisms*, Academic Press, New York, **1966**.
- Angell, 1966 C. A. Angell, D. M. J., Octahedral-Tetrahedral Coordination Equilibria of Nickel(II) and Copper(II) in Concentrated Aqueous Electrolyte Solutions, *J. Am. Chem. Soc.*, **1966**, 88, 5192-5198.
- Antons, 2002 H. Antons, A. S. Tilling, E. Wolters, Method for producing optically active alcohols, *U.S. Patent 6355848*, **2002**.
- Armellini, 1993 F. J. Armellini, J. W. Tester, Solubility of Sodium Chloride and Sulfate in Sub- and Supercritical Water Vapor from 450-550 °C and 100-250 bar, *Fluid Phase Equilib.*, **1993**, 84, 123-142.
- Asselin, 2010 E. Asslin, A. Alfantazi, S. Rogak, Corrosion of Nickel-Chromium Alloys, Stainless Steel and Niobium at Supercritical Water Oxidation Conditions, *Corrosion Science*, **2010**, 52, 118-124.

- Atkins, 2001 Atkins, P. W.; *Physikalische Chemie*, dritte korrigierte Auflage, **2001**, Wiley-VCH Verlag.
- Badyal, 2003 Y. S. Badyal, J. M. Simonson, The effects of Temperature on the Hydration Structure Around Ni^{2+} in Concentrated aqueous Solution, *J. Chem. Phys.*, **2003**, 119 (8), 4413-4418.
- Baerns, 2008 M. Baerns, A. Behr, A. Brehm, J. Gmehling, H. Hofmann, U. Onken, A. Renken, *Technische Chemie*, 1. Nachdruck, Wiley-VCH Verlag, Weinheim, **2008**.
- Baghalha, 1998 a M. Baghalha, V. G. Papangelakis, Pressure Acid Leaching of Laterites at 250 °C: A Solution Chemical Model and its Applications, *Metall. Mater. Trans. B*, **1998**, 29 (5), 945-952.
- Baghalha, 1998 b M. Baghalha, V. G. Papangelakis, The Ion-Association-Interaction Approach as Applied to Aqueous $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-Al}_2(\text{SO}_4)_3\text{-MgSO}_4$ Solutions at 250 °C, *Metall. Mater. Trans. B*, **1998**, 29 (5), 1021-1030.
- Balbuena, 1994 P. B. Balbuena, K. P. Johnston, P. J. Rossky, Molecular Simulation of a Chemical Reaction in Supercritical Water, *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, 116, 2689-2690.
- Balbuena, 1996 P. B. Balbuena, K. P. Johnston, P. J. Rossky, Molecular Dynamics Simulation of Electrolyte Solutions in Ambient and Supercritical Water. 1. Ion Solvation, *J. Phys. Chem.*, **1996**, 100(7), 2706-2715.
- Barker, 1970 R. Barker, Conversion of Acyclic Carbohydrates into Tetrahydrofuran Derivatives. Acid-Catalyzed Dehydration of Hexitols, *J. Org. Chem.*, **1970**, 35 (2), 461-464.
- Barros, 2008 I. C. L. Barros, V. S. Braga, D. S. Pinto, J. L. de Macedo, G. N. R. Filho, J. A. Dias, S. C. L. Dias, Effects of Niobium Addition on ZSM-5 studied by Thermal and Spectroscopy Methods, *Microporous and Mesoporous Materials*, **2008**, 109, 485-493.
- Behr, 2010 A. Behr, D. W. Agar, J. Jörisen, *Einführung in die Technische Chemie*, Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg, **2010**.
- Bell, 1949 R. P. Bell, *Acid-Base Catalysis*, Oxford University Press, Great Britain, **1949**.
- Bellissent, 2001 M.-C. Bellissent-Funel, Structure of Supercritical Water, *J. Mol. Liq.*, **2001**, 90, 3313-322.

-
- Bennett, 1994 G. E. Bennett, K. P. Johnston, UV-Visible Absorbance Spectroscopy of Organic Probes in Supercritical Water, *J. Phys. Chem.*, **1994**, 98, 441-447.
- Berson, 2002 J. A. Berson, Was ist eine Entdeckung? Umlagerungen des Kohlenstoffgerüsts als Gegenbeispiel zur Regel minimaler struktureller Veränderung, *Angew. Chem.*, **2002**, 114 (24), 4849-4854.
- Beta, 2003 I. A. Beta, J.-C. Lie, M.-C. Bellissent-Funel, A Quasi-Elastic Neutron Scattering Study fo The Dynamics of Supercritical Water, *Chem. Phys.*, **2003**, 292, 229-234.
- Biebl, 1998 H. Biebl, A.-P. Zeng, K. Menzel, W.-D. Deckwer, Fermentation of glycerol to 1,3-propanediol and 2,3-butanediol by Klebsiella pneumonia, *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, **1998**, 50, 24-29.
- Blade, 1990, a A. T. Blade, P. Jayaweera, M. G. Ikonomou, P. Kekarle, Ion-molecule clusters involving doubly charged metal ions (M^{2+}), *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes*, **1990**, 102, 251-267.
- Blade, 1990, b A. T. Blade, P. Jayaweera, M. G. Ikonomou, P. Kekarle, Studies of Alkaline Earth and Transition Metal M^{++} Gas Phase Ion Chemistry, *J. Chem. Phys.*, **1990**, 92, 5900-267.
- Boero, 2004 M. Boero, T. Ikeshoji, C. C. Liew, K. Terakura, M. Partinello, Hydrogen Bond Driven Chemical Reactions: Beckmann Rearrangement of Cyclohexane Oxim into Caprolactam in using Supercritical Water, *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, 126, 6280-6286.
- Bogaerts, 1983 W. F. Bogaerts, A. A. Van Haute, M. J. Brabers, Relative Critical Potentials for Pitting Corrosion of 304 Stainless Steel, Incoloy 800 and Inconel 600 in Alkaline High-temperature Aqueous Solutions, *J. Nucl. Mater*, **1983**, 115 (2-3), 339-342.
- Bogaerts, 1986 W. F. Bogaerts, C. Bettendorf, Electrochemistry and Corrosion of Alloys in High-Temperature Water, *EPRI-Report NP-4705*, Electric Power Research Institute, Palo Alto, CA, **1986**.
- Bogaerts, 1988 W. F. Bogaerts, C. Bettendorf, High-Temperature Electro-Chemistry and Corrosion, *EPRI-Report NP-5863*, Electric Power Research Institute, Palo Alto, CA, **1988**.

- Boukis, 1998 N. Boukis, C. Friedrich, E. Dinjus, Titanium as Reactor Material for SCWO Applications. First Experimental Results, *Corrosion* 98, NACE National Association of Corrosion Engineers, Houston, 417, TX, **1998**, 7.
- Bourns, 1946-1947 A. N. Bourns, R. V. V. Nicholls, The Catalytic Action of Aluminium Silicates I. The dehydration of Butanediol-2,3 and Butanone-2 over Activated Morden Bentonite, *Can. J. Res. B*, **1946-1947**, 24-25, 80-89.
- Bourns, 1947 A. N. Bourns, R. V. V. Nicholls, The Catalytic Action of Aluminium Silicates II. The Dehydration of Butanediol-1,3 and Butanediol-1,4 over Activated Morden Bentonite, *Can. J. Res. B*, **1947**, 26, 81-88.
- Brennecke, 1999 J. F. Brennecke, J. E. Chateauneuf, Homogeneous Organic Reactions as Mechanistic Probes in Supercritical Fluids, *Chem. Rev.*, **1999**, 99, 433-452.
- Brodholt, 1998 J. P. Brodholt, Molecular Dynamics Simulation of aqueous NaCl solutions at high Pressure and Temperatures, *Chem. Geol.*, **1998**, 151, 11-19.
- Bröll, 1999 D. Bröll, C. Kaul, A. Krämer, P. Krammer, T. Richter, M. Jung, H. Vogel, P. Zehner, Chemie in überkritischem Wasser, *Angew. Chem.*, **1999**, 111, 3180-3196.
- Bröll, 2001 D. Bröll, Partialoxidationen in überkritischem Wasser mit molekularem Sauerstoff - Die Reaktionen von Methanol, Methan, Propylen mit und ohne Silberkatalysatoren, *Dissertation*, TU Darmstadt, **2001**.
- Bucsi, 1994 I. Bucsi, A. Molnár, M. Bartók, Transformation 1,2-Diols over perfluorinated resinsulfonic acids (Nafion-H), *Tetrahedron*, **1994**, 50 (27), 8195-8202.
- Bulmer, 1975 J. T. Bulmer, D. E. Irish, L. Ödberg, The Temperature Dependence of Raman Band Parameters of Aquated Mg(II) and Zn(II), *Can. J. Chem.*, **1975**, 53, 3806-3811.
- Bulgarevich, 2008 D. S. Bulgarevich, Y. Horikawa, T. Sako, ATR FT-IR Studies of Supercritical Methanol, *J. Supercrit. Fluids*, **2008**, 46, 206-210.

- Byrd, 2010 A. J. Byrd, R. B. Gupta, Stability of Cerium-Modified γ -Alumina Catalysis Support in Supercritical water, *Applied Catalysis A*, **2010**, 381, 177-182.
- Cappa, 2005 C. D. Cappa, J. D. Smith, K. R. Wilson, B. M. Messer, M. K. Gilles, R. C. Cohe, R. J. Saykally, *J. Phys. Chem. B*, **2005**, 109, 7046-7052.
- Cardin, 1972 D. J. Cardin, H. J. Emeleus, M. F. Lappert, *MTP International Review of Science, Inorganic Chemistry*, Series 1, Vol. 1, London, **1992**, 33.
- Carpenter, 1983 R. Carpenter, Quantitative Electron Spin Resonance (ESR) Determinations of Forms and Total Amounts of Mn in Aqueous Environmental Samples *Geochim. Cosmochim. Acta*, **1983**, 47, 875-885.
- Chen, 1994 X. Chen, R. M. Izatt, J. L. Oscarson, Thermodynamic Data for Ligand Interaction with Protons and Metal Ions in Aqueous Solutions at High Temperatures, *Chem. Rev.*, **1994**, 94, 467-517.
- Chen, 2005 T. Chen, G. Hefter, R. Buchner, Ion Association and Hydration in Aqueous Solutions of Nickel(II) and Cobalt (II) Sulfate, *Journal of Solution Chemistry*, **2005**, 34, 1045-1066.
- Chialvo, 1995 A. A. Chialvo, P.T. Cummings, H. D. Cochran, J. M. Simonson, R. E. Mesmer, Na-Cl Ion Pair Association in Supercritical Water, *J. Chem. Phys.*, **1995**, 103, 9379-9387.
- Chialvo, 1997, a A. A. Chialvo, P. T. Cummings, H. D. Cochran, J. M. Simonson, R. E. Mesmer, $\text{Na}^+ - \text{Cl}^-$ ion pair association in supercritical water, *J. Chem. Phys.*, **1995**, 103(21), 9379-9387.
- Chialvo, 1997, b A. A. Chialvo, P. T. Cummings, J. M. Simonson, R. E. Mesmer, Molecular Simulation Study of Speciation in Supercritical Aqueous NaCl Solutions, *J. Mol. Liq.*, 1997, 73-744, 361-372.
- Chlistunoff, 1999 J. Chlistunoff, K. J. Ziegler, L. Lasdon, K. P. Johnston, Nitric/Nitrous Acid Equilibria in Supercritical Water, *J. Phys. Chem.*, **1999**, 103, 1678-1688.
- Claus, 2006 P. Claus, G. H. Vogel, Die Rolle der Chemokatalyse bei der Etablierung der Technologieplattform „Nachwachsende Rohstoffe“, *Chem. Ing. Tech.*, **2006**, 78, 8, 991-1012.

-
- Cochran, 1992 H. D. Cochran, P. T. Cummings, S. Karaborni, Solvation in Supercritical Water, *Fluid Phase Equilibr.*, **1992**, 71, 1-16.
- Conolly, 1966 J. F. Conolly, Solubility of Hydrocarbons in Water near the Critical Temperature, *J. Chem. Eng. Data*, **1966**, 11, 13-16.
- Cotton, 1988 F. A. Cotton, G. Wilkinson, *Advanced Inorganic Chemistry*, Wiley, New York, **1988**.
- Corma, 2007 A. Corma, S. Iborra, A. Velty, Chemical Routes for the Transformation of Biomass into Chemicals, *Chem. Rev.*, **2007**, 107, 2411-2502.
- Cui, 1994 S. J. Cui, J. G. Harris, Ion Association and Liquid Structure in Supercritical Water Solutions of Sodium Chloride: a Microscopic view from Molecular Dynamics Simulations, *Chem. Eng. Sci.*, **1994**, 49, 2749-2763.
- Cummings, 1994 P. T. Cummings, A. A. Chialvo, H. D. Cochran, Molecular Simulation Study of Solvation Structure in Supercritical Aqueous Solutions, *Chem. Eng. Sci.*, **1994**, 49, 2735-2748.
- Dai, 2004 Z. Dai, B. Hatano, H. Tagya, Catalytic Dehydration of Propylene Glycol with Salts in near-critical Water, *Applied Catalysis: A*, **2004**, 258, 189-193.
- Dawson, 1986 B. S. W. Dawson, D. E. Irisch, G. E. Toogood, Vibrational Spectral Studies of Solutions at Elevated Temperatures and Pressures. 8. A Raman Spectral Study of Ammonium Hydrogen Sulfate Solutions and the Hydrogen Sulfate-Sulfate Equilibrium, *J. Phys. Chem.*, **1986**, 64, 334-341.
- Dell'Orco, 1995 P.C. Dell'Orco, H. Eaton, T. Reynolds, S. Buelow, The Solubility of 1:1 Nitrate Electrolytes in Supercritical Water, *J. Supercrit. Fluids*, **1995**, 8, 217-227.
- Dickens, 1990 A. G. Dickson, D. J. Wesolowski, D. A. Palmer, R. E. Mesmer, Dissociation Constant of Bisulfate Ion in Aqueous Sodium Chloride Solutions to 250 °C, *J. Phys. Chem.*, **1990**, 94, 7978 - 7985.
- Dickson, 1990 A. G. Dickson, D. J. Wesoloski, D. A. Palmer, R. E. Mesmer, Dissociation Constant of Bisulfate Ion in Aqueous Sodium Chloride Solutions to 250 °C, *J. Phys. Chem.*, **1990**, 94, 7978-7985.

-
- Dietz, 1981 F. j. Dietz, J. J. de Groot, E. U. Franck, The Thermal Conductivity of Water to 250 °C and 350 MPa, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **1981**, 85, 1005-1009.
- Dinjus, 2004 E. Dinjus, A. Kruse, Hot Compressed Water - a Suitable and Sustainable Solvent and Reaction medium?, *J. Phys. Condes. Matter*, **2004**, 16, 1161-1169.
- Driesner, 1998 T. Driesner, T. M. Seward, I. G. Tironi, Molecular dynamics simulation study of ionic hydration and ion association in dilute and 1 molal aqueous sodium chloride solutions from ambient to supercritical conditions, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **1998**, 62, 19-20, 3095-3107.
- Dvorko, 2007 G. F. Dvorko, E. A. Ponomareva, M. E. Ponomarev, M. V. Stambirsky, Nature of Salt Effects and Mechanism of Covalent Bond Heterolysis, *Progress in Reaction Kinetics and Mechanism*, **2007**, 32, 73-118.
- Eberz, 1995 A. Eberz, E. U. Franck, High Pressure Electrolyte Conductivity of the Homogeneous, Fluid Water-Sodium Hydroxide System to 400 °C and 3000 bar, *Bunsenges. Phys. Chem.*, **1995**, 99, 1091-1103.
- Emerson, 1982 R. R. Emerson, M. C. Flickinger, G. T. Tsao, Kinetics of Dehydration of aqueous 2,3-butanediol to methyl ethyl ketone, *Ind. Eng. Chem. Pro. Res. Dev.*, **1982**, 21, 3, 473-477.
- Emig, 2005 G. Emig, E. Klemm, *Technische Chemie Einführung in die Reaktionstechnik*, 5. aktualisierte und ergänzte Auflage, Springer Verlag, Heidelberg, **2005**.
- Feng, 2004 W. Feng, H. J. van der Koi, J. de Swaan Arons, Biomass Conversion in Subcritical and Supercritical Water: Driving Force Phase Equilibria and Thermodynamic Analysis, *Chem. Eng. Process*, **2004**, 43, 1459-1467.
- Flynn, 1984 C. M. Flynn, Jr., Hydrolysis of inorganic iron (III) salts, *Chem. Rev.*, 1984, 84, 31-41.
- Franck, 1961 E. U. Franck, Überkritisches Wasser als elektrolytisches Lösungsmittel, *Angew. Chem.*, **1961**, 73 (10), 309-322.
- Franck, 1962 E. U. Franck, J. E. Savolainen, W. L. Marshall, Electrical Conductance Cell Assembly for Use with Aqueous Solutions up

-
- to 800 °C and 4000 bars, *Review of Scientific Instruments*, **1962**, 33, 115-117.
- Franck, 1965 E. U. Franck, D. Hartmann, F. Hensel, Proton Mobility in Water at High Temperatures and Pressures, *Discuss. Faraday Soc.*, **1965**, 39, 200-206.
- Franck, 1967 E. U. Franck, K. Roth, Infra-Red Absorption of HDO in Water at High Pressures and Temperatures, *Discuss. Faraday Soc.*, **1967**, 43, 108-114.
- Franck, 1973 E. U. Franck, Concentrated Electrolyte Solutions at High Temperatures and Pressures, *J. Solut. Chem.*, **1973**, 2 (2/3), 339-356.
- Franck, 1985 E. U. Franck, Aqueous Mixtures to Supercritical Temperatures and at High Pressures, *Pure & Appl. Chem.*, **1985**, 57 (8), 1065-1070.
- Frantz, 1984 J. D. Frantz, W. L. Marshall, Electrical Conductances and Ionization Constants of Salts, acids and Bases in Supercritical Aqueous Fluids; Hydrochloric acid from 100 to 700 °C and at Pressures to 4000 bar, *Am. J. Sci.*, **1984**, 282, 651-667.
- Frantz, 1998 J. D. Frantz, Raman spectra of potassium carbonate and bicarbonate aqueous fluids at elevated temperatures and pressures: comparison with theoretical simulations, *Chem. Geol.*, 1998, 152, 211-225.
- Fratiello, 1971 A. Fratiello, V. Kubo, S. Peak, B. Sanchez, R. E. Schuster, Direct Proton Magnetic Resonance Cation Hydration Study of Lanthanum, Zinc, Cerium, Iron, and Nickel Perchlorates and Erbium Nitrate in Aqueous Solution, *Inorg. Chem.*, **1971**, 10, 2552-2557.
- Fulton, 1996 J. L. Fulton, D. M. Pfund, S. L. Wallen, M. Newville, E. A. Stern, Y. Ma, Rubidium ion hydration in ambient and supercritical water, *J. Chem. Phys.*, **1996**, 105, 2161-2167.
- Fulton, 2003 J. L. Fulton, S. M. Heald, Understanding the Effects of Concentration on the Solvation Structure of Ca^{2+} in Aqueous Solution. I: The Perspective on Local Structure from EXAFS and XANES, *J. Phys. Chem. A*, **2003**, 107, 4688-4696.

-
- Garg, 1995 S. K. Garg, A. Jain, Fermentative Production of 2,3-Butanediol: A review, *Bioresour. Technol.*, **1995**, 51, 103-109.
- Goemans, 1997 M. G. E. Goemans, T. J. Funk, M.A. Sedillo., S. J. Buelow, G. K. Anderso, Electrical conductances of aqueous solutions of inorganic nitrates at 25 - 505°C and 100 - 490 bar, *J. Supercrit. Fluids*, **1997**, 11, 1, 61-72.
- Gray, 1999 W. K. Gray, F. R. Smail, M. G. Hitzler, S. K. Ross, M. Poliakoff, The Continuous Acid-Catalyzed Dehydration of Alcohols in Supercritical Fluids: A New Approach to the Cleaner Synthesis of Acetals, Ketals, and Ethers with High Selectivity, *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, 121, 10711-10718.
- Gupta, 1994 R. B. Gupta, K. P. Johnston, Ion Hydration in Supercritical Water, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **1994**, 33, 2819-2829.
- Haufe, 1984 P. Haufe, Spectrophotometric Investigations of the H_2PO_4^- - HPO_4^{2-} Equilibrium at Elevated Pressure and Temperature, *J. Solut. Chem.*, 1985, 14 (2), 73-85.
- Hazi, 2008 G. Hazi, I. Farkas, On the Pressure Dependency of Physical Parameters in Case of Heat Transfer Problems of Supercritical Water, *J. Eng. Gas Turbines and Power*, **2009**, 131, 129041-129046.
- Hayashi, 2010 H. Hayashi, Y. Hakuta, Hydrothermal Synthesis of Metal Oxide Nanoparticles in Supercritical Water, *Materials*, **2010**, 3, 3794-3817.
- Hayes, 1984 A. C. Hayes, P. Kruus, W. A. Adams, Raman Spectroscopic Study of aqueous $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ and ZnSO_4 Solutions, *J. Sol. Chem.*, **1984**, 13 (1), 61-75.
- Heinrich, 1990 C. A. Heinrich, T. M. Seward, A Spectrophotometric Study of Aqueous Iron (II) Chloride Complexing from 25 to 200 °C, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **1990**, 54, 2207-2221.
- Helgeson, 1981 H. C. Helgeson, D. H. Kirkham, G. C. Flowers, Theoretical Prediction of the Thermodynamic Behavior of Aqueous Electrolytes at High Pressures and Temperatures: IV. Calculations of Activity Coefficients, Osmotic Coefficients, and Apparent Molal and Standard and Relative Partial Molal

- Properties to 600 °C and 5 KB, *Am. J. Sci.*, **1981**, 281, 1249-1516.
- Henk, 2004 W. Henk, Untersuchung zur Dehydratisierung von Alkoholen und zur Esterverseifung sowie zum Verhalten von anorganischen Materialien in überkritischem Wasser, *Dissertation*, TU Darmstadt, **2004**.
- Higashi, 2005 H. Higashi, Y. Iwai, K. Matsumoto, Y. Kitani F. Okazaki, Y. Shimoyama, Y. Arai, Measurement and Correlation for Solubilities of Alkali Metal Chlorides in Water Vapor at High Temperature and Pressure, *Fluid Phase Equilib.*, **2005**, 228-229, 547-551.
- Hirth, 2006 T. Hirth, R. Busch, *Vortrag: Bewertung von Nachwachsenden Rohstoffen, Prozessen und Plattformchemikalien zur Herstellung biobasierter Produkte*, Dechema/GVC Jahrestagung, **2006**.
- Ho, 2000 P. C. Ho, D. A. Palmer, R. H. Wood, Conductivity Measurements of Dilute Aqueous LiOH, NaOH and KOH Solutions to High Temperatures and Pressures Using a Flow-Through Cell, *J. Phys. Chem. B*, **2000**, 104, 12084-12089.
- Hodes, 2004 M. Hodes, P. Griffith, K. A. Smith, W. S. Hurst, W. J. Browser, Jr, K. Sako, Salt Solubility and Deposition in High Temperature and Pressure aqueous Solutions, *AlChE Journal*, **2004**, 50 (9), 2038-2049.
- Hofmann, 1999 M. M. Hoffmann, J. . Darab, B. J. Palmer, J. L. Fulton, A Transition in the Ni²⁺ Complex Structure from Six- to Four-Coordinate upon Formation of Ion Pair Species in Supercritical Water: An X-ray Absorption Fine Structure, Near-Infrared, and Molecular Dynamics Study, *J. Phys. Chem.*, **1999**, 103, 8471-8482.
- Holmes, 1985 N. C. Holmes, W. J. Nellis, w. B. Graham, G. E. Walrafen, Spontaneous Raman Scattering from Shocked Water, *Phys. Rev. Lett.*, **1985**, 55 (22), 2433-2436.
- Homann, 1975 K. H. Homann, *Reaktionskinetik*, Dr. Dietrich Steinkopf Verlag, Darmstadt, 1975.

-
- Hudson, 1967 B. G. Hudson, R. Barker, Conversion of acyclic Carbohydrates to tetrahydrofurane derivatives. The Acid catalyzed dehydration of tetrutols and pentritols, *J. Org. Chem.*, 32, **1967**, 3650-3658.
- Hurst, 2002 W. S. Hurst, M. S. Hodes, W. J. Bowers, Jr., V. E. Bean, J. E. Maslar, P. Griffith, K. A. Smith, Optical Flow Cell and Apparatus for Solubility, Salt Deposition and Raman Spectroscopic Studies in Aqueous Solutions near the Water Critical Point, *J. Supercrit. Fluids*, **2002**, 22 157-166.
- Hyde, 2001 J. R. Hyde, P. Licence, D. Carter, M. Poliakoff, Continuous Catalytic Reactions in Supercritical Fluids, *Appl. Catal. A*, **2001**, 222, 119-131.
- Ibuki, 2000 K. Ibuki, M. Ueno, M. Nakahara, Analysis of Concentration Dependence of Electrical Conductances for 1:1 Electrolytes in Sub- and Supercritical Water, *J. Phys. Chem. B*, **2000**, 104 (21), 5139-5150.
- Ikai, 1999 K. Ikai, M. Mikami, Y. Furukawa, S. Ho, *PCT Int. Appl. WO 99/44976*, **1999**.
- Ikushima, 1998 Y. Ikushima, K. Hataheda, N. Saito, M. Arai, An In-Situ Raman Spectroscopy Study of Subcritical and Supercritical Water: the Peculiarity of Hydrogen Bonding Near the Critical Point, *J. Chem. Phys.*, **1998**, 108, 5855-5860.
- Ikushima, 1999 Y. Ikushima, K. Hataheda, O. Sato, T. Yokoyama, M. Arai, Noncatalytic Organic Synthesis using Supercritical Water: the Peculiarity near the Critical Point, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1999**, 38, 2910-2912.
- Ikushima, 2000 Y. Ikushima, K. Hataheda, O. Sato, T. Yokoyama, M. Arai, Acceleration of Synthetic Organic Reactions using Supercritical Water: Noncatalytic Beckmann and Pinacol Rearrangements, *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, 122, 1908-1918.
- Ikushima, 2001 Y. Ikushima, K. Hataheda, O. Sato, T. Yokoyama, M. Arai, Structure and Base Catalysis of Supercritical Water in the Non-catalytic Benzaldehyde Disproportionation using Water at High Temperatures and Pressures, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2001**, 40, 210-213.

-
- Ikushima, 2003 Y. Ikushima, O. Sato, M. Sato, K. Hatakeda, M. Arai, Innovations in Chemical Reaction Processes using Supercritical Water: an Environmental Application to the Production of ϵ -Caprolactam, *Chem. Eng. Sci.*, **2003**, 935-941.
- Ikushima, 2004 Y. Ikushima, M. Sato, A One-Step Production of Fine Chemicals using Supercritical Water: An Environmental Benign Application to the Synthesis of Monoterpene Alcohol, *Chem. Eng. Sci.*, **2004**, 59, 4895-4901.
- Imre, 2011 A. R. Ime, G. HÁzi, Á. Horváth, Cs. Maráczy, V. Mazur, S. Artemnko, The Effect of Low Concentrations Inorganic Materials on the Behavior of Supercritical Water, *Nucl. Eng. Design*, **2011**, 241, 296-300.
- Irish, 1977 D. E. Irish, T. Jarv, Temperature Dependence of Raman Band Parameters of Aquated Cations, *Faraday Discuss. Chem. Soc.*, **1977**, 64, 95-101.
- Irish, 1981 D. E. Irish, O. Puzic, Raman Spectral Study of the Constitution and Equilibria of Nitric Acid and d-Nitric-Acid, *Journal of Solution Chemistry*, **1981**, 10 (6), 377-393.
- Izatt, 1991 R. M. Izatt, S. E. Gillespie, X. Chen, J. L. Oscarson, Thermodynamics of Chemical Interactions in Aqueous Solutions at Elevated Temperatures and Pressures, *Pure & Appl. Chem.*, **1991**, 63 (10), 1419-1426.
- Izatt, 1992 R. M. Izatt, J. L. Oscarson, S. E. Gillespie, X. Chen, *Determination of Thermodynamic Data for Modeling Corrosion*,
- Jitariu, 2004 L. C. Jitariu, A. J. Masters, I. H. Hillier, The Acidity of tert-butyl Alcohol in near and -supercritical Water: A Polarizable Continuum Approach, *J. Chem. Phys.*, **2004**, 121 (16), 7795-7803.
- Jung, 2005 M. Jung, Untersuchung zur Dehydratisierung und zur Pinacolumlagerung von Diolen in heißem Hochdruckwasser, *Dissertation*, TU Darmstadt, **2005**.
- Katrinzky, 1994 A. R. Katrinzky, R. A. Barcock, M. Balasubramanian, J. V. Greenhill, M. Sisskin, W. N. Olmstead, Aqueous High-Temperature Chemistry of Carbo- and Hetrocycles, *Energy Fuels*, **1994**, 8, 487-497.

-
- Khan, 2004 M. S. Khan, S. N. Rogak, Solubility of Na_2SO_4 , Na_2CO_3 and their Mixture in Supercritical Water, *J. Supercrit. Fluids*, **2004**, 30, 359-373.
- Kim, 2010 H. Kim, D. B. Mitton, R. M. Latanision, Corrosion Behavior of Ni-base alloys in aqueous HCl Solution of pH 2 at high Temperature and Pressure, *Corrosion Science*, **2010**, 52, 801-809.
- Kirsch, 2008 S. F. Kirsch, Lange bekannt - aber erfolgreich: die Pinakolumlagerung, *Nachrichten aus der Chemie*, **2008**, 56, 121-124.
- Kitano, 2009 M. Kitano, K. Arai, A. Kodama, T. Kousaka, K. Nakjima, S. Hayashi, M. Hara, Preparation of a Sulfonated Porous Carbon Catalyst with High Specific Surface area, *Catal. Lett.*, **2009**, 131, 242-249.
- Klingler, 2006 D. Klingler, Energetische Nutzung von feuchter Biomasse in überkritischem Wasser, *Dissertation*, TU Darmstadt, **2006**.
- Kneiße, 2011, a B. Kneiße, *Die Suche nach alternative Kohlenstoffquellen - Nachhaltige Strategien für den Einsatz von Nachwachsenden Rohstoffen in der stofflichen Verwertung (Teil 1)*, CheManager, 3-4, **2011**, 6-8.
- Kneiße, 2011, b B. Kneiße, *Die Suche nach alternative Kohlenstoffquellen - Nachhaltige Strategien für den Einsatz von Nachwachsenden Rohstoffen in der stofflichen Verwertung (Teil 2)*, CheManager, 5, **2011**, 5.
- Knox, 2005 D. E. Knox, Solubilities in Supercritical Fluids, *Pure Appl. Chem.*, **2005**, 77 (3), 513-520.
- Koichi, 2002 K. Koichi, M. Tadashi, Y. Yoshifumi, N. Nobuo, S. Ysuhiro, H. Tatsuya, F. Yoshihide, U. Yasuyoshi, Process for the preparation of 3-hydroxytetrahydrofuran, JP2174733, **2002**.
- Koneshan, 2000 S. Koneshan, J. C. Rasaiah, Computer Simulation Studies of Aqueous Sodium Chloride Solutions at 298 K and 683 K, *J. Chem. Phys.*, **2000**, 113 (18), 8125-8137.
- Kojima, 2006 K. Kojima, M. Kimura, S. Ueda, Y. Tamaru, Nickel-Catalyzed Multi-Component Reaction of Isoprene, Aldimines (Lactamines), and Diphenylzinc, *Tetrahedron*, **2006**, 62, 7512-7520.

- Koronaivos, 1998 P. Koronaivos, B. Cleaver, Effect of Pressure on the Conductivity of Calcium Nitrate Tetrahydrate, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **1998**, 94 (10), 1477-1479.
- Krammer, 1998 P. Krammer, Chemie unter überkritischen Bedingungen- Esterhydrolyse, Butandioldehydratisierung und Methanoxidation in überkritischem Wasser, *Dissertation*, TU Darmstadt, **1998**.
- Kritzer, 1998, a P. Kritzer, N. Boukis, E. Dinjus, Corrosion of Alloy 625, in High-Temperature, High Pressure Sulfate Solutions, *Corrosion Science Section*, **1998**, 54 (9), 689-699.
- Kritzer, 1998, b P. Kritzer, N. Boukis, E. Dinjus, Corrosion of Alloy 625 in Aqueous Chloride and Oxygen Containing Solutions, *Corrosion*, **1998**, 54 (10), 824-835.
- Kritzer, 1998, c P. Kritzer, N. Boukis, E. Dinjus, Die Korrosion der Nickel-Basis-Legierung 625 unter hydrothermalen Bedingungen, *Report FZKA*, **1998**, 6168, Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe, Deutschland, 180.
- Kritzer, 1998, d P. Kritzer, N. Boukis, E. Dinjus, The Corrosion of Alloy 625 (NiCr22Mo9Nb, 2.4856) in High-Temperature, High-Pressure Aqueous Solutions of Phosphoric Acid and oxygen. Corrosion at Sub- and Supercritical Temperatures, *Mater. Corrosion*, **1998**, 49 (10), 831-839.
- Kritzer, 1999, a P. Kritzer, N. Boukis, E. Dinjus, The Corrosion Behavior of Nickel-Base Alloy 625 (NiCr22Mo9Nb, 2.4856) and ceria stabilized tetragonal zirconia polycrystal (Ce-TZP) against oxidizing Aqueous Solutions of Hydrofluoric Acid (HF), Hydrobromic Acid (HBr), and Hydroiodic Acid (HI) at Sub- and Supercritical Temperatures, *Mater. Corrosion*, **1999** (50), 505-540.
- Kritzer, 1999, b P. Kritzer, N. Boukis, E. Dinjus, The Corrosion of nickel-base Alloy 625 in Oxidizing Sub- and Supercritical Aqueous Solutions of HNO₃, *J. Mater. Sci. Lett.*, **1999**, 18 (10), 771-773.
- Kritzer, 1999, c P. Kritzer, N. Boukis, E. Dinjus, Factors Controlling Corrosion in High-Temperature Aqueous Solutions: A Contribution to the Dissociation and Solubility Data Influencing Corrosion Processes, *J. Supercrit. Fluids*, **1999**, 15, 205-227.

-
- Kritzer, 2000 P. Kritzer, N. Boukis, E. Dinjus, Review of the Corrosion of Nickel-Based Alloys and Stainless Steels in Strongly Oxidizing Pressurized High-Temperature Solutions at Subcritical and Supercritical Temperatures, *Corrosion Science Section*, **2000**, 56 (11), 1093-1104.
- Kritzer, 2004 P. Kritzer, Corrosion in High Temperature and Supercritical Water and Aqueous Solutions: a Review, *J. of Supercritical Fluids*, **2004**, 29, 1-29.
- Kruse, 2002 A. Kruse, C. Lietz, Messung von Verweilzeitspektren in heißem Hochdruckwasser: Erste Ergebnisse im gewendelten Rohr, *Chem. Ing. Tech.*, **2002**, 74, 1140-1144.
- Kruse, 2003 A. Kruse, A. Gawlik, Biomass Conversion in Water at 330 - 410 °C and 30 - 50 MPa. Identification of Key Compounds for Indicating Different Chemical Pathways, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2003**, 42, 267-279.
- Kruse, 2005 A. Kruse, E. Dinjus, Influence of Salts During Hydrothermal Biomass Gasification: The Role of the Catalysed Water-Gas Shift Reaction, *Z. Phys. Chem*, 2005, 219, 314-366.
- Kruse, 2007, a A. Kruse, E. Dinjus, Hot Compressed Water as Reaction Medium and Reactant Properties and Synthesis Reactions, *J. of Supercritical Fluids*, **2007**, 41 (3), 361-379.
- Kruse, 2007, b A. Kruse, M. Faquir, Hydrothermal Biomass Gasification - Effects of Salts, Backmixing and their Interaction, *Chem. Ing. Technol.*, **2007**, 30 (6), 749-754.
- Kruse, 2008, a A. Kruse, H. Vogel, Heterogeneous Catalysis in Supercritical Media: 2. Near Critical and Supercritical Water, *Chem. Eng. Technol.*, **2008**, 31 (9), 1241-1245.
- Kruse, 2008, b A. Kruse, H. Ederer, D. Ernst, B. Seine, Verweilzeitmessung in heißem Hochdruckwasser 2. Salze im kontinuierlichen Rührkessel, *Chem. Ing. Techn.*, **2008**, 80 (12), 1809-1814.
- Kruus, 1985 P. Kruus, A. C. Hayes, W. A. Adams, Determination of Ratios Sulfate to Bisulfate Ions in Aqueous Solutions by Raman Spectroscopy, *J. Sol. Chem.*, **1985**, 14 (2), 117-128.

-
- Kuhlmann, 1994 B. Kuhlmann, E. M. Arnett, M. Siskin, H-D Exchange in Pinacolone by Deuterium-Oxide at High-Temperature and Pressure, *J. Org. Chem.*, **1994**, 59, 5377-5380.
- Kurszewska, 2002 M. Kurszewska, E. Skorupowa, J. Madaj, A. Konitz, W. Wjnowski, A. Wisniewski, The Solvent-Free Thermal Dehydration of Hexitols on Zeolites, *Carbohydrate Research*, **2002**, 337, 1261-1268.
- Lamb, 1981 W. J. Lamb, G. A. Hoffmann, J. Jonas, Self-diffusion in compressed supercritical water, *J. Chem. Phys.*, **1981**, 74, 6875-6880.
- Lee, 1998 S. H. Lee, P. t. Cummings, J. M. Simonson, R. E. Mesmer, Molecular Dynamics Simulation of the Limiting Conductance of NaCl in Supercritical Water, *Chem. Phys. Lett.*, **1998**, 293, 289-294.
- Lehr, 2007 V. Lehr, M. Sarlea, L. Ott, H. Vogel, Catalytic Dehydration of Biomass-derived Polyols in Sub- and Supercritical Water, *Catalysis Today*, **2007**, 121, 121-129.
- Lehr, 2008 V. Lehr, Dehydratisierung von Glycerol zu Acrolein in alternativen Lösungsmitteln unter Druck und hohen Temperaturen, *Dissertation*, TU Darmstadt, **2008**.
- Leusbrock, 2009 I. Leusbrock, S. J. Metz, G. Rexwinkel, G. F. Versteeg, Solubility of 1:1 Alkali Nitrates and Chlorides in Near-Critical and Supercritical Water, *J. Chem. Eng. Data*, **2009**, 54, 3215-3223.
- Leusbrock, 2010 I. Leusbrock, S. J. Metz, G. Rexwinkel, G. F. Versteeg, The Solubilities of Phosphate and Sulfate Salts in Supercritical Water, *J. Supercrit. Fluids*, **2010**, 54, 1-8.
- De Lezaeta, 2002 M. De Lezaeta, W. Sattar, P. Svoronos, S. Karimi, G. Subramaniam, Effect of Various Acids at Different Concentrations on the Pinacol Rearrangement, *Tetrahedron Letters*, **2002**, 43, 9307-9309.
- Li, 2009 R. Li, Z. Jiang, Y Guan, H. Yang, B. Liu, Effects of Metal Ion on the water Structure Studied by the Raman O-H Stretching Spectrum, *J. Raman. Spectrosc.*, **2009**, 40, 1200-1204.
- Ludwig, 2001 R. Ludwig, Wasser: von Clustern in die Flüssigkeit, *Angew. Chem.*, **2001**, 113, 1856-1876.

-
- Ludwig, 2005 R. Ludwig, D. Paschek, Wasser Anomalien und Rätsel, *Chem. Unserer Zeit*, **2005**, 39, 164-175.
Acid Catalysis in CO₂-Enriched High-Temperature water, *AIChE Journal*, **2008**, 54 (2), 516-528.
- Macdonald, 1973, a D. D. Macdonald, P. Butler, D. Owen, Hydrothermal Hydrolysis of Aluminum(3+) and the Precipitation of Boehmite from Aqueous Solution, *J. Phys. Chem.*, **1973**, 77, 2474-2479.
- Macdonald, 1973, b D. D. Macdonald, P. Butler, D. Owen, High Temperature Aqueous Electrolyte Concentration Cells and the Ionization of Liquid Water to 200 °C, *Can. J. Chem.*, **1973**, 51, 2590-2595.
- Macdonald, 1973, c D. D. Macdonald, P. Butler, D. Owen, Transport Numbers for Hydrochloric Acid at Elevated Temperatures, *Can. J. Chem.*, **1973**, 51, 2747-2749.
- Madekufamba, 2011 M. Madekufamba, P. R. Tremaine, Ion Association in Dilute Aqueous Magnesium Sulfate and Nickel Sulfate Solutions Under Hydrothermal Conditions by Flow Conductivity Measurements, *J. Chem. Eng. Data*, **2011**, 56 (4), 889-898.
- Mallik, 2006 B. S. Mallik, A. Chandra, Hydrogen Bond and Residence Dynamics of Ion-Water and Water-Water Pairs in Supercritical Aqueous Inoic Solutions: Dependence on Ion Size and Density, *J. Chem. Phys.*, **2006**, 125, 234502-234509.
- Martinez, 2004 I. Martinze, C. Sanchez-Valle, I. Daniel, B. Reynard, High-pressure and high-temperature Raman spectroscopy of carbonate ions in aqueous solution, *Chem. Geol.*, 2004, 207, 47-58.
- Marshall, 1962 W. L. Marshall, J. S. Gill, R. Slusher, Aqueous systems at High Temperature - VI Investigations on the System NiO-SO₃-H₂O and its D₂O Analogue From 10⁻⁴ to 3 m SO₃, 150-450 °C, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **1962**, 24, 889-897.
- Marshall, 1966 W. L. Marshall, E. V. Jones, Research Article Second Dissociation Constant of Sulfuric Acid from 25 to 350° Evaluated from Solubilities of Calcium Sulfate in Sulfuric Acid Solutions, *J. Phys. Chem.*, **1966**, 70 (12), 4028-4040.

-
- Marshall, 1974 W. L. Marshall, E. V. Jones, Liquid-Vapor Critical Temperatures of Aqueous Electrolyte Solutions, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **1974**, 36, 2313-2318.
- Marshall, 1975, a W. L. Marshall, R. Slusher, The Ionization Constant of Nitric Acid at High Temperatures From Solubilities of Calcium Sulfate in HNO₃-H₂O, 100 -350 °C; Activity Coefficients and Thermodynamic Functions, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **1975**, 37, 1191-1202.
- Marshall, 1975, b W. L. Marshall, R. Slusher, Experimental and Calculated Solubilities of Magnesium Sulfate Monohydrate in Aqueous Nitric Acid and Related Solubilities, 200-350 °C; Ionization Constants of Nitric Acid at 300-370 °C, *Inorg. Nucl. Chem.*, **1975**, 37, 2165-2175.
- Marshall, 1975, c W. L. Marshall, Water and its solutions, *Chemistry*, **1975**, 48 (2), 6-12.
- Marshall, 1981 W. L. Marshall, E. U. Franck, Ion Product of Water Substance, 0 - 1000 °C, 1 - 10000 Bars New International Formulation and its Background, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **1981**, 10 (2), 295-304.
- Matsumura, 2005 Y. Matumura, T. Minowa, B. Potic, S. R. A. Kersten, W. Prins, W. P. M. van Swaaij, B. van de Beld, D. C. Elliott, G. G. Neuenschwander, A. Kruse, M. J. Antal, Biomass Gasification in Near and Supercritical Water: Status and Prospects, *Biomass Bioenergy*, **2005**, 29 (269-292), 961-9534.
- Matubayasi, 1997 N. Matubayasi, C. Wakai, M. Nakahara, NMR Study of Water Structure in Super- and Subcritical Conditions, *Phys. Rev. Lett.*, **1997**, 78, 2573-2576.
- Mayanovic, 2003 R. A. Mayanovic, S. Jayanetti, A. J. Anderson, W. A. Basett, I.-M. Chou, Relaxation of the Structure of Simple Metal Ion Complexes in Aqueous Solutions up to Supercritical Conditions, *J. Chem. Phys.*, **2003**, 118 (2), 719-727.
- Mendez, 2005, L. P. Mendez de Leo, H. L. Bianchi, R. Fernández-Prini, Ion Pair Formation in Copper Sulfate Aqueous Solutions at High Temperatures, *J. Chem. Thermodynamics*, **2005**, 37, 499-511.

- Mesmer, 1971 R. E. Mesmer, C. F. Baes, Jr., Acidity Measurements at Elevated Temperatures: V. Aluminium Ion Hydrolysis, *Inorg. Chem.*, **1971**, 10, 2290-2296.
- Mesmer, 1974 R. E. Mesmer, C. F. Baes, Jr., Phosphoric Acid Dissociation Equilibria in Aqueous Solutions to 300 °C, *Journal of Solution Chemistry*, **1974**, 3 (4), 307-322.
- Mesmer, 1978 R. E. Mesmer, C. F. Baes, Jr., Thermodynamics of Ionization of D₂O and D₂PO₄⁻, *J. Solut. Chem.*, **1978**, 7 (12), 901-913.
- Mesmer, 1988 R. E. Mesmer, W. L. Marshall, D. A. Palmer, J. M. Simonson, H. F. Holmes, Thermodynamics of Aqueous Association and Ionization Reactions at High Temperatures and Pressures, *J. Solut. Chem.*, **1988**, 17, 699-718.
- Michalik, 2009 G., Michalik, Dichte und Salzlöslichkeit sowie Hydrolyse von Nicotinsäurenitril in nah- und überkritischen Medien, *Dissertation*, TU Darmstadt, **2009**.
- Miller, 1966 J. T. Miller, D. E. Irish, Infrared and Raman Spectra of the Cerium (IV) Ion-Nitrate-Ion-Water System, *Can. J. Chem.*, **1966**, 45, 147-155.
- Molnar, 1981 A. Molnar, M. Bartok, Studies on the Conversions of Diols and Cyclic Ethers: Dehydration of Alcohols and Diols on the Action of Dimethylsulfoxid, *Helv. Chim. Acta*, 64, **1981**, 389-398.
- Monteith, 1998 M. J. Monteith, D. Schofield, M. Bailey Process for preparing of 1,2,4-butanetriol, *PCT Int. Appl. WO 98/08793*, **1998**.
- Müller, 1984 H. Müller, Verfahren zur Herstellung von 3-Hydroxytetrahydrofuran, *EP0121760A1*, **1984**.
- Müller, 1991 H. Müller, W. Mesh, K. Boellos, Verfahren zur Herstellung von 1,2,4-Butantriol, *EP19890101501*, **1991**.
- Müller, 2007 E. Müller-Erlwein, *Chemische Reaktionstechnik*, 2. Auflage, B. G. Teubner Verlag, Wiesbaden, **2007**.
- Nakajima, 2007 K. Nakajima, M. Hara, Environmentally Benign Production of Chemicals and Energy Using a Carbon-Based Strong Solid Acid, *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, 90 (12), 3725-3734.
- Nakajima, 2011 K. Nakajima, Y. Baba, R. Noma, M. Kitano, J. N. Kondo, S. Hayashi, M. Hara, Nb₂O₅·nH₂O as a Heterogeneous Catalyst

- with Water-Tolerant Lewis Acid Sites, *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, 133, 4224-4227.
- Neish, 1945, a A. C. Neish, V. C. Haskell, F. J. MacDonald, Production and Properties of 2,3-Butanediol VI. Dehydration by Sulfuric Acid, *Can. J. Res. B*, **1945**, 23, 281 - 289.
- Neish, 1945, b A. C. Neish, Kinetics of the Catalytic Dehydrogenation of Alcohols and Glycols in the Gaseous State, *Can. J. Res. B*, **1945**, 23, 49-69.
- Neish, 1946 A. C. Neish, V. C. Haskell, F. J. MacDonald, Production and Properties of 2,3-Butanediol, XXI. Catalytic Cracking of Cyclic Acetals and Ketals Derived from 2,3-Butanediol, *Can. J. Res. B*, **1946**, 25, 266-271.
- Niu, 2003 W. Niu, N. Mapitso, N. Molefe, J. W. Frost, Microbial Synthesis of the Energetic Material Precursor 1,2,4-Butanetriol, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, 125, 12998-12999.
- Olah, 1981 G. A. Olah, A. P. Fung, R. Malhotra, Synthetic Methods and Reactions; 991. Preparation of Cyclic Ethers over Superacidic P Perfluorinate Resinsulfonic Acid (Nafion H) Catalyst, *Communications*, **1981**, 474-476.
- Onda, 2009 A. Onda, T. Ochi, K. Yanagisawa, Hydrolysis of Cellulose Selectivity into Glucose Over Sulfonated Activated-Carbon Catalyst Under Hydrothermal Conditions, *Top. Cat.*, **2009**, 52, 801-807.
- Oparin, 2007 R. D. Oparin, M. V. Fedotova, Effect of Electrolyte Additions and Temperature on the Structural Self-Organization of the Water Subsystem in Water-Supercritical CO₂-NaCl Ternary Mixtures, *Russian Journal of General Chemistry*, **2007**, 77 (10), 1618-1632.
- Orgel, 1966 L. E. Orgel, *An Introduction To Transition Metal Chemistry: Ligand Field Theory*, 2nd ed. London, **1966**, 79-87.
- Okuhara, 2002 T. Okuhara, Water-Tolerant Solid Acid Catalysts, *Chem. Rev.*, **2002**, 102, 3641-3666.
- Oscarson, 1988, a J. L. Oscarson, S. E. Gillepsie, J. J. Christensen, R. M. Izatt, P. R. Brown, Thermodynamic Quantities for the Interaction of H⁺ and Na⁺ with C₂H₃O₂⁻ and Cl⁻ in Aqueous Solution from 275 to 320 °C, *J. Solut. Chem.*, **1988**, 17 (9), 865-884.

-
- Oscarson, 1988, b J. L. Oscarson, , R. M. Izatt, P. R. Brown, Z. Pawlak, S. E. Gillespie, J. J. Christensen, Thermodynamic Quantities for the Interaction of SO_4^{2-} with H^+ and Na^+ in Aqueous Solution from 150 to 320°C, *J. Solut. Chem.*, **1988**, 17, 841-863.
- Oscarson, 1992 J. L. Oscarson, S. E. Gillespie, R. M. Izatt, X. Chen, C. Pando, Thermodynamic Quantities for the Ionization of Nitric Acid in Aqueous Solution from 250 to 319 °C, *Journal of Solution Chemistry*, **1992**, 21 (8), 789-801.
- Ott, 2005, a L. Ott, S. Kohl, M. Bicker, H. Vogel, Catalytic Dehydration of 1,2-Butanediol to n-Butyraldehyde in Sub- and Supercritical Water, *Chem. Eng. Technol.*, **2005**, 28 (12), 1561-1568.
- Ott, 2005, b L. Ott, M. Bicker, A. Kruse, H. Vogel, Einfluss von Natriumsulfat auf die Dehydratisierung von Polyolen in nah- und überkritischem Wasser, *Chem. Ing. Tech.*, **2005**, 77 (1-2), 124-128.
- Ott, 2005, c L. Ott, Stoffliche Nutzung von Biomasse mit Hilfe von nah- und überkritischem Wasser - homogenkatalysierte Dehydratisierung von Polyolen und Aldehyden -, *Dissertation*, TU Darmstadt, **2005**.
- Ott, 2006, a L. Ott, M. Bicker, H. Vogel, Catalytic Dehydration of Glycerol in Sub- and Supercritical Water: a New Chemical Process for Acrolein Production, *Green Chem.*, **2006**, 8, 214-220.
- Ott, 2006, b L. Ott, V. Lehr, S. Urfels, M. Bicker, H. Vogel, Influence of Salts on the dehydration of several biomass-derived polyols in sub- and supercritical water, *Journal of Supercritical Fluids*, 2006, 38, 80.
- Pablo, 1990 J. J. Pablo, J. M. Prausnitz, H. J. Strauch, P. T. Cummings, Molecular Simulation of Water along the Liquid -Vapor Coexistence Curve from 25 °C to the Critical Point, *J. Chem., Phys.*, **1990**, 93, 7355-7359.
- Palmer, 1996 B. J. Palmer, D.M. Pfund, J. L. Fulton, M. Newville, X. Ma, E. A. Stern, Direct Modeling of EXAFS Spectra from Molecular Dynamics Simulations, *J. Phys. Chem.*, **1996**, 100, 13393-13398.

-
- Pfund, 1994 D. M. Pfund, J. G. Darab, J. L. Fulton, Y. Ma, An XAFS Study of Strontium Ions and Krypton in Supercritical Water, *J. Phys. Chem.*, **1994**, 98, 13102-13107.
- Penninger, 2000 J. M. L. Penninger, R. J. A. Kersten, H. C. L. Baur, Hydrolysis of Diphenylether in Supercritical Water Effects of Dissolved NaCl, *J. Supercrit. Fluids*, **2000**, 17, 215-226.
- Pitzer, 1993 K. S. Pitzer, Thermodynamics of Natural and Industrial Waters, *J. Chem. Thermodynamics*, **1993**, 25, 7-26.
- Quist, 1963 A. S. Quist, E. U. Franck, H. R. Jolly, W. L. Marshall, Electrical Conductances of Aqueous Solutions at High Temperature and Pressure. I. The Conductances of Potassium Sulfate-Water Solutions from 25 to 800 °C and at Pressures up to 4000 Bars, *J. Phys. Chem.*, **1965**, 67 (11), 2453-2459.
- Quist, 1965 A. S. Quist, W. L. Marshall, H. R. Jolly, Electrical Conductances of Aqueous Solutions at High Temperature and Pressure. II. The Conductances and Ionization Constants of Sulfuric Acid-Water Solutions from 0 to 800°C and at Pressures up to 4000 Bars, *The J. Phys. Chem.*, **1965**, 69 (8), 2726-2735.
- Quist, 1968 A. S. Quist, W. L. Marshall, Electrical Conductances of Aqueous Sodium Chloride Solutions from 0 to 800 °C and at Pressures to 4000 bar, *J. Phys. Chem.*, **1968**, 72, 684-703.
- Ramayya, 1987 S. Ramayya, A. Brittain, C. DeAlmeida, W. Mok, M. J. Antal, Jr., Acid-Catalyzed Dehydration of Alcohols in Supercritical Water, *Fuel*, **1987**, 66, 1364-1371.
- Richter, 2001 T. Richter, H. Vogel, The Dehydration of 1,4-Butanediol to Tetrahydrofuran in Supercritical Water, *Chem. Eng. Technol.*, **2001**, 24 (4), 340-343.
- Richter, 2002 T. Richter, Untersuchung zur Dehydratisierung von Alkoholen sowie zur Partialoxidation von Kohlenwasserstoffen in überkritischem Wasser, *Dissertation*, TU Darmstadt, **2002**.
- Rogác, 2005 M. B. Rogác, . Babíc, T. M. Perger, R. Neueder, J. Barthel, Conductometric Study of Ion Association of Divalent Symmetric Electrolytes: I. CoSO₄, NiSO₄, CuSO₄ and ZnSO₄ in Water, *J. Mol. Liq.*, **2005**, 118, 11-118.

-
- Rudolph, 1991 W. W. Rudolph, S. Schönherr, Raman- und Infrarotspektroskopische Untersuchungen an konzentrierten Aluminiumsalzlösungen, *Z. Phys. Chem.*, **1991**, 172, 31-48.
- Rudolph, 1997 W. W. Rudolph, M. H. Brooker, P. R. Tremaine, Raman Spectroscopic Investigations of aqueous FeSO₄ in Neutral and Acidic Solutions from 25 °C to 303 °C: Inner- and Outer-Sphere Complexes, *J. Solut. Chem.*, **1997**, 26 (8), 757-777.
- Rudolph, 1999, a W. W. Rudolph, M. H. Brooker, P. R. Tremaine, Raman Spectroscopy of Aqueous ZnSO₄ Solutions under Hydrothermal Conditions: Solubility, Hydrolysis, and Sulfate Ion Pairing, *J. Solut. Chem.*, **1999**, 28 (5), 621-630.
- Rudolph, 1999, b W. W. Rudolph, M. H. Brooker, P. R. Tremaine, Raman and Infrared Spectroscopic Investigations of Aqueous ZnSO₄ Solutions from 8 °C to 165 °C: Inner- and Outer-Sphere Complexes, *Z. Phys. Chem.*, **1999**, 209, 181-207.
- Rudolph, 2002 W. W. Rudolph, R. Mason, The Hydrothermal Formation of Hydronium Alunite from Aqueous Al₂(SO₄)₃ Solution and the Characterization of the Solid, *Z. Phys. Chem.*, **2002**, 216, 1061-1083.
- Sako, Salt Solubility and Deposition in High Temperature and Pressure Aqueous Solutions, *Al. Ch. E. Journal*, **2004**, 50,9,2038-2049.
- Sato, 2004 S. Sato, R. Takahashi, T. Sodesawa, N. Hondea, Dehydration of Diols catalyzed by CeO₂, *Journal of Molecular CatalysisA: Chemical*, **2004**, 221, 177-183.
- Sato, 2008, a S. Sato, M. Akiyama, R. Takahashi, T. Hara, K. Inui, M. Yokota, Vapor-Phase Reaction of Polyols over Copper Catalysts, *Appl. Catal. A: General*, **2008**, 347, 186-191.
- Sato, 2008, b S. Sato, R. Takahashi, N. Yamamoto, E. Kaneko, H. Inoue, Vapor-Phase Dehydration of 1,5-Pentanediol into 4-Penten-1-ol, *Appl. Catal. A: General*, **2008**, 334, 84-91.
- Savage, 1995 P. E. Savage, S. Gopalan, T. I. Mizan, C. J. Martino, E. E. Brock, Reactions at Supercritical Conditions - Applications and Fundamentals, *AIChE Journal*, **1995**, Vol. 41, No. 7, 1723 - 1778.

-
- Savage, 1999 P. E. Savage, Organic Chemical Reactions in Supercritical Water *Chem. Rev.* **1999**, 99, 603-621.
- Savage, 2000 P. E. Savage, Heterogeneous Catalysis in Supercritical Water, *Catalysis Today*, **2000**, 65, 167-173.
- Sebastiani, 2002 D. Sebastiani, M. Parrinello, Ab-initio Study of NMR Chemical Shifts of water under Normal and Supercritical Conditions, *ChemPhysChem*, **2002**, 3, 675-675
- Seneviratne, 2003 D. S: Seneviratne, V. G. Papangelakis, X. Y. Zhou, S. N. Lvov, Potentiometric pH measurements in acidic sulphate solutions at 250 °C relevant to pressure leaching, *Hydrometallurgy*, **2003**, 68, 131-139.
- Seward, 1996 T. M. Seward, C. M. B. Henderson, J. M. Charnock, B. R. Dobson, An X-ray absorption (EXAF S) spectroscopy study of aquated Ag^+ in hydrothermal solutions to 350 °C, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **1996**, 60, 13, 2273-2282.
- Seward, 1999 T. M. Seward, C. M. B. Henderson, J. M. Charnock, T. Driesner, An EXAF S study of salvation and ion pairing in aqueous strontium solutions to 300 °C, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **1996**, 63, 16, 2409 - 2418.
- Shaw, 1991 R. W. Shaw, T. B. Brill, A. A. Clifford, C. A. Eckert, E. U. Franck, Supercritical Water A Medium for Chemistry, *Chem. Eng. News*, **1991**, 23, 26-37.
- Shock, 1997 E. L. Shock, D. S. Sassani, M. Willis D. a. Sverjensky, Inorganic Species in Geologic Fluids: Correlations among Standard Molal Thermodynamic Properties of Aqueous Ions and Hydroxide Complexes, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **1997**, 61 (5), 907-950.
- Simonet, 2002, a V. Simonet, Y. Calzavara, J. L. Hazemann, R. Argoud, O. Geaymond, D. Raoux, Structure of Aqueous ZnBr_2 Solution Probed by X-Ray Absorption Spectroscopy in Normal and Hydrothermal Conditions, *J. Chem. Phys.*, **2002**, 116 (7), 2997-3006.
- Simonet, 2002, b V. Simonet, Y. Calzavara, J. L. Hazemann, R. Argoud, O. Geaymond, D. Raoux, X-ray Absorption Spectroscopy Studies of Ionic association in Aqueous Solutions of Zinc Bromide from

- Normal to Critical Conditions, *J. Chem. Phys.*, **2002**, 116 (7), 2771-2782
- Smith, 1997 R. L. Smith, Jr., P. Atmaji, Y. Hakuta, T. Adschiri, K. Arai, Recovery of Metals from Simulated High-Level Liquid Waste with Hydrothermal Crystallization, *J. Supercrit. Fluids*, **1997**, 11, 103-114.
- Sonoda, 2004 M. T. Sonoda, N. H. Moreira, L. Martinez, F. W. Favero, S. M. Vecht, L. R. Martins, M. S. Skaf, A Review on Dynamics of Water, *Brazilian Journal of Physics*, **2004**, 34 (1), 3-16.
- Spohn, 1989 P. D. Spohn, T. B. Brill, Raman Spectroscopy of the Species in concentrated aqueous solutions of $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, LiNO_3 and NaNO_3 up to 450 °C and 30 MPa, *J. Phys. Chem.*, **1989**, 23, 6224-6231.
- Streitwieser, 1986 A. Streitwieser, C. H. Heathcok, *Organische Chemie*, 1. kor. Auflage, VCH-Verlag, Weinheim, 1986, 801.
- Subramaniam, 1986 B. Subramaniam, M. A. McHugh, Reactions in Supercritical Fluids - A Review, *Ind. Eng. Data*, **1986**, 25, 1-12.
- Sue, 2003 K. Sue, T. Usami, K. Arai, Determination of Acetic Acid Dissociation Constants to 400 °C and 32 MPa by Potentiometric pH Measurements, *J. Chem. Eng. Data*, **2003**, 48, 1081-1084.
- Suganuma, 2008 S. Suganuma, K. Nakajima, M. Kitano, D. Yamaguchi, H. Kato, S. Hayashi, M. Hara, Hydrolysis of Cellulose by Amorphous Carbon Bearing SO_3H , COOH and OH Groups, *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, 130, 12787-12793.
- Suganuma, 2010 S. Suganuma, K. Nakajima, M. Kitano, D. Yamaguchi, H. Kato, S. Hayashi, M. Hara, Synthesis and Acid Catalysis of Cellulose-Derived Carbon-Based Solid Acid, *Solid State Sciences*, **2010**, 12, 1029-1034.
- Sun, 2007 Q. Sun, Y. Fu, H. Yang, A. Auroux, J. Shen, Dehydration of Methanol to Dimethyl Ether over Nb_2O_5 and NbOPO_4 Catalysts: Microrocalorimetric and FT-IR-Studies, *J. Mol. Cat. A*, **2007**, 275, 183-193.
- Susak, 1985 N. J. Susak, D. A. Crerar, Spectra and Coordination Changes of Transition Metals in Hydrothermal Solutions: Implications for

-
- Ore Genesis, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **1985**, 49, 555-564.
- Swaddle, 1980 T. W. Swaddle, L. Fabes, Octahedral-tetrahedral equilibria in aqueous cobalt(II) solutions at high temperatures, *Can. J. Chem.*, **1980**, 58, 1418-1426.
- Sweetson, 1974 F. H. Sweeton, R. E. Mesmer, C. F. Baes, Jr, Acidity Measurements at Elevated Temperatures. VII. Dissociation of Water, *J. Solut. Chem.*, **1974**, 3 (3), 191-214.
- Sze, 1978 Y.-K. Sze, D. E. Irish, Vibrational Spectral Studies of Ion-Ion and Ion-Solvent Interactions. Zinc Nitrate in Water, *Journal of Solution Chemistry*, **1978**, 7 (6), 395-415.
- Syu, 2001 M.-J. Syu, *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, Biological production of 2,3-butanediol, **2001**, 55, 10-18.
- Tan, 2011 L. Tan, T. R. Allen, Y. Yang, Corrosion Behavior of Alloy 800H (Fe-21Cr-32Ni) in supercritical Water, *Corrosion Science*, **2011**, 53, 703-711.
- Testemale, 2005 D. Testemale, R. Arnold, O. Geaymond, J.-L. Hazemann, High Pressure / High Temperature Cell for X-Ray Absorption and Scattering Techniques, *Rev. Sci. Instrum.*, **2005**, 76, 043901-043905.
- Townsend, 1988 S. H. Townsend, M. A. Abraham, G. L. Huppert, M. T. Klein, S. C. Paspek, Solvent Effects during Reactions in Supercritical Water, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **1988**, 27, 143-149.
- Tran, 1987 A. V. Tran, R. P. Chambers, The dehydration of fermentative 2,3-butanediol into methyl ethyl ketone, *Biotechnology and Bioengineering*, **1987**, 27, 3, 343-351.
- Tucker, 1999 S. C. Tucker, Solvent Density Inhomogeneties in Supercritical Fluids, *Chem. Rev.*, **1999**, 99, 391-418.
- Ullmann, 2007 *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 7. Auflage, Elektronische Ausgabe, **2007**, Wiley-VCH Verlag.
- Valyashko, 1980 V. M. Valyashko, M. Buback, E. U. Franck, Infrared Absorption of Concentrated Aqueous LiCl Solutions to High Pressures and Temperatures, *Z. Naturforsch.*, **1980**, 35 a, 549-555.
- VDI, Wärmeatlas, 1997 *VDI-Wärmeatlas*, 8. Aufl. Heidelberg, Springer Verlag, **1997**.

- Vogel, 2007 H. Vogel, Überkritische Fluide zur Verwertung nachwachsender Rohstoffe, *Nachrichten aus der Chemie*, **2007**, 55, 19-24.
- Wallen, 1997 S. L. Wallen, B. J. Palmer, D. M. Pfund, J. L. Fulton, E. A. Stern, Hydration of Bromide Ion in Supercritical Water: An X-ray Absorption Fine Structure and Molecular Dynamics Study, *J. Phys. Chem. A*, **1997**, 101, 9632-9640.
- Wallen, 1998 S. L. Wallen, B. J. Palmer, J. L. Fulton, The Ion Pairing and Hydration Structure of Ni^{2+} in Supercritical Water at 425 °C Determined by X-Ray Absorption Fine Structure and Molecular Dynamics Studies, *J. Chem. Phys.*, **1998**, 108, 4039-4047.
- Wang, 2002 T. Wang, R. L. Smith, Jr., H. Inomata, K. Arai, Reactive Phase Behavior of Aluminum Nitrate in High Temperature and Supercritical Water, *Hydrometallurgy*, **2002**, 65, 159-165.
- Watanabe, 2004 Y. Watanabe, H. Abe, Y. Daigo, R. Fujisawa, M. Sakaiharu, Effect of Physical Property and Chemistry of Water on Cracking of Stainless Steels in Sub-critical and Supercritical Water, *Key Engineering Materials*, **2004**, 261 - 263, 1031-1036.
- Watanabe, 2006 Y. Watanabe, Y. Daigo, Corrosion Rate and Oxide Scale Characteristics of Austenitic Alloys in Supercritical Water, *Material Science*, **2006**, 522 - 523, 213-220.
- Wei, 1991 S. Wei, Z. Shi, A. W. Castleman, Jr., Mixed Cluster Ions as Structure Probe : Experimental Evidence for Clathrate Structures of $(\text{H}_2\text{O})_{20}\text{H}^+$ and $(\text{H}_2\text{O})_{21}\text{H}^+$, *J. Chem. Phys.*, **1991**, 94, 3268-3271.
- Weingarten, 2011 R. Weingarten. G. A. Tompsett, W.C. Conner, Jr, G. W. Huber, Design of Solid Acid Catalysts for Aqueous-phase Dehydration of Carbohydrates: The Role of Lewis and Brönsted Acid Sites, *Journal of Catalysis*, **2011**, 279, 174-182.
- Weingärtner, 1996 H. Weingärtner, *Water as a Solvent*, Ullmann's Encyclopedia of industrial Chemistry, 5. Aufl., A 28, Weinheim, VCH-Verlag, **1996**.
- Weingärtner, 2005 H. Weingärtner, E. U. Franck, Überkritisches Wasser als Lösungsmittel, *Angew. Chem.* **2005**, 117, 2730.
- Weissermel, 1997 K. Weissermel, H.-J. Arpe, *Industrielle Organische Chemie*, 5. Auflage, **1997**, Wiley-VCH Verlag.

-
- Wheat, 1988 C. G. Wheat, R. Carpenter, MnCl^+ and MnSO_4 Association Constants to 170°C, *J. Solution Chem.*, **1988**, 17, 467-480.
- Wedler, 1987 G. Wedler, *Lehrbuch der Physikalischen Chemie*, 3. Auflage, **1987**, Wiley-VCH Verlag.
- Wiegand, 1994 G. Wiegand, E. U. Franck, Interfacial Tension between Water and Non-Polar Fluids up to 473 K and 2800 bar, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **1994**, 98 (6), 809-817.
- Wilkins, 1991 R. G. Wilkins, Kinetics and Mechanism of Reactions of Transition Metal Complexes, 2. Auflage, Weinheim, 1991, Wiley-VCH Verlag.
- Wofford, 1995 W. T. Wofford, P. C. Dell'Orco, E. F. Gloyna, Solubility of Potassium Phosphate in Supercritical Water, *J. Chem. Eng. Data*, **1995**, 40 (4), 968-973.
- Wofford, 1998 W. T. Wofford, E. F. Gloyna, Boric Acid Equilibria in Near-Critical and Supercritical Water, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **1998**, 37, 2045-2051.
- Swiatla-Wojcik, 2008 D. Swiatla-Wojcik, A. Pabis, J. Szala, Density and Temperature Effect on Hydrogen-Bonded Clusters in Water - MD Simulation study, *Cent. Eur. J. Chem.*, **2008**, 6 (4), 555-561.
- Valyashko, 2003 V. Valyashko, M. Urusova, Solubility Behavior in Ternary Water-Salt Systems under Sub- and Supercritical Conditions, *Monatshefte für Chemie*, **2003**, 134, 679-692.
- Vogel, 2007 H. Vogel, Überkritische Fluide zur Verwertung nachwachsender Rohstoffe, *Nachrichten aus der Chemie*, 55, **2007**, 19.
- Xiang, 1994 T. Xiang, K. P. Johnston, Acid-Base Behavior of Organic Compounds in Supercritical Water, *J. Phys. Chem.*, **1994**, 98, 7915-7922.
- Xiang, 1996 T. Xiang, K. P. Johnston, W. T. Wofford, E. F. Gloyna, Spectroscopic Measurements of pH in Aqueous Sulfuric Acid and Ammonia from Sub- to Supercritical Conditions, *Ind. Eng. Chem., Res.*, **1996**, 35, 4788-4795.
- Xu, 1994 X. Xu, M. J. Antal, Jr., Kinetics and Mechanism of Isobutene Formation from *t*-Butanol in Hot Liquid Water, *AIChE Journal*, **1994**, 40 (9), 1524-1533.

-
- Yamaguchi, 1998 A. Yamaguchi, Structure of Subcritical and Supercritical Hydrogen-Bonded Liquids and Solutions, *J. Mol. Liq.*, **1998**, 78, 43-50.
- Yamaguchi, 2009, a A. Yamaguchi, N. Hiyoshi, O. Sato, K. K. Bando, M. Shirai, Enhancement of Cyclic Ether Formation from Polyalcohol Compounds in High Temperature Liquid Water by High Pressure Carbon Dioxid, *Green Chem.*, **2009**, 11, 48-52.
- Yamaguchi, 2009, b A. Yamaguchi, N. Hiyoshi, O. Sato, K. K. Bando, Y. Masudo, M. Shirai, Thermodynamic Equilibria between polyalcohols and cyclic ethers in High-Temperature Liquid Water, *J. Eng. Chem. Data.*, **2009**, 54, 2666 -2668.
- Yamaguchi, 2010 A. Yamaguchi, N. Hiyoshi, O. Sato, Masudo, M. Shirai, Dehydration of Triol Compounds in High Temperature Liquid Water under High Pressure Carbon Dioxide, *Topics in Catalysis*, **2010**, 53, 7-10, 487-491.
- Yang, 1987, M. M. Yang, D. A. Crerar, D. E. Irish, *Raman Spectroscopic Investigations of Hydrothermal Solutions*, Ph. D. Dissertation, Princeton University, **1987**.
- Yang, 1988, M. M. Yang, D. A. Crerar, D. E. Irish, Raman Spectral Studies of Aqueous Zinc Bromide Solutions to 300 °C at Pressures of 9 MPa, *J. Sol. Chem.*, **1988**, 17 (8), 751-762.
- Yang, 1989, M. M. Yang, D. A. Crerar, D. E. Irish, A Raman Spectroscopic Study of Lead and Zinc Acetate Complexes in Hydrothermal Solutions, *Geochimica et Cosmochimica Acat*, **1988**, 53, 319-326.
- Zhang, 2004 Z. Zhang, Z. Duan, Lithium Chloride Ionic Association in Dilute Aqueous Solution: a Constrained Molecular Dynamics Study, *Chem. Phys.*, **2004**, 297, 221-223.
- Zhang, 2009 Q. Zhang, R. Tang, C. Li, X. Luo, C. Long, K. Yin, Corrosion Behavior of Ni-Base Alloys in Supercritical Water, *Nucl. Eng. Techn.*, **2009**, 41 (1), 107-112.
- Zheng, 1996 X.-Y. Zheng, Y Arai, T.Furuya, Fluids in material processing and chemical reaction- a review, *Trends Chem. Eng.* **1996**, 3, 205 - 217.

Zhou, 2011

M. Zhou, J. Zhuang, G. Wang, M. Chen, Matrix Isolation Spectroscopic and Theoretical Study of Water Adsorption and Hydrolysis on Molecular Tantalum and Niobium Oxides, *J. Phys. Chem. A*, **2011**, 115, 2238-2246.

9. Anhang

9.1. Abkürzungs- und Symbolverzeichnis

Folgende Abkürzungen und Symbole wurden im Text bzw. in den Tabellen und Abbildungen verwendet:

Exponenten und Indices

#	aktivierter Komplex
ges.	gesamt
k, c	kritisch (critical)
lin.	Linear
max.	maximal
n	Reaktionsordnung
i, j	Komponente
solv.	solvatisiert

Abkürzungsverzeichnis

AcOH	Essigsäure
BD	2,3-Butandiol
BN	2-Butanon
CSTR	kontinuierlicher Rührkessel (<i>continuously stirred tank reactor</i>)
d	duplett
DRIFT	Difuse-Reflexions-Infrarot-Fourier-Transformations-Spektroskopie
FTIR	Fourier-Transformations-Infrarot-Spektroskopie
HPLC	Hochleistungs-Flüssigkeitschromatographie (<i>high performance liquid chromatography</i>)
ICP	induktiv gekoppeltes Plasma
IB	Isobutyraldehyd
IR	Infrarot
jato	Jahrestonne (Produktion) (t a^{-1})
K	Kesselzahl
KBr	Kaliumbromid
konst.	Konstant

LM	Lösungsmittel
m	Multipllett
NIST	<i>national institute of standards and technology</i>
OES	optische Emmissionsspektroskopie
NMR	magnetische Kernresonanz (<i>nuclear magnetic resonance</i>)
PFR	idealer Strömungsrohrreaktor (<i>plug flow reactor</i>)
ppm	parts per million (10^{-6})
RI	Brechungsindex
SCF	überkritisches Fluid (<i>supercritical fluid</i>)
SCW	überkritisches Wasser (<i>supercritical water</i>)
STP	Standardbedingungen (<i>standard temperature and pressure</i>) (25 °C und 0,1 MPa)
t	triplett
UV	ultraviolett
VWZ	Verweilzeit
TRC	wiedergefundener Kohlenstoff (<i>total recovery carbon</i>)

Lateinisches Alphabet

Einheit

a	Aktivitätskoeffizient	
B_0	Bodensteinzahl	
c	Stoffmengenkonzentration	(m) mol L ⁻¹
c_0	Standardkonzentration	(m) mol L ⁻¹
c_p	Wärmekapazität	kJ kg ⁻¹ K ⁻¹
D	Diffusionskoeffizient	m ² s ⁻¹
E	Verweilzeitverteilung	min ⁻¹
E_A	Aktivierungsenergie	kJ mol ⁻¹
F	Verweilzeitsummenkurve	
G	gasförmig (<i>gas</i>)	
$\Delta G^\#$	freie Aktivierungsenthalpie	kJ mol ⁻¹
H^+	Oxoniumion	
$\Delta H^\#$	Aktivierungsenthalpie	kJ mol ⁻¹
I	Ionenstärke	
J	Kopplungskonstante	Hz
L	flüssig (<i>liquid</i>)	

k	Geschwindigkeitskonstante	$(\text{mol L}^{-1})^{n-1}$
k_0	präexponentieller Faktor	s^{-1}
K	Dissoziations- oder Gleichgewichtskonstante	$\text{mol}^2 \text{L}^{-2}$
k_B	Boltzmannkonstante ($1,3806505 \cdot 10^{-23}$)	J K^{-1}
m	Masse	(k)g
M	Molare Masse	g mol^{-1}
n	Stoffmenge	mol
OH^-	Hydroxidion	
p	Druck	MPa
p_c	kritischer Druck	MPa
pK_W	negativ dekadischer Logarithmus von Wasser	
r	Reaktionsgeschwindigkeit	mol s^{-1}
R	universelle Gaskonstante	$\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$
RI	Brechungsindex (refractive index)	
S	fest (<i>solid</i>)	
S	Selektivität	%
t	Zeit	s
T	Temperatur	$^{\circ}\text{C}$
T_c	kritische Temperatur	$^{\circ}\text{C}$
u	lineare Strömungsgeschwindigkeit	m s^{-1}
\dot{V}	Volumenstrom	$\text{cm}^3 \text{s}^{-1}$
$\Delta V^\#$	molare Aktivierungsvolumen	$\text{m}^3 \text{mol}^{-1}$
V_R	Reaktorvolumen	cm^3
S	Selektivität	%
$\Delta S^\#$	Aktivierungsentropie	$\text{kJ mol}^{-1} \text{K}^{-1}$
x	Stoffmengenanteil	mol mol^{-1}
X	Umsatz	%
X_{lin}	Korrosionsgeschwindigkeit	$\mu\text{m a}^{-1}$ bzw. mm a^{-1}
Y	Ausbeute	%
z	Ladungszahl	

Griechisches Alphabet

Einheit

γ	Aktivitätskoeffizienten	
δ	chemische Verschiebung	ppm
δ_{lin}	lineare Abtragsrate	mm a ⁻¹
ϵ_R	relative Dielektrizitätskonstante	
η	dynamische Viskosität	Pa s
θ	t/ τ dimensionslose Konstante	
λ	Wellenlänge	nm
κ	Transmissionskoeffizient	
μ	Dipolmoment	C m
ν	stöchiometrischer Koeffizient	
ϑ	Temperatur	°C
ρ	spezifische Dichte	kg L ⁻¹ bzw. g cm ⁻³
τ	Verweilzeit	s

9.2. Chemikalien

Verwendete Chemikalien

Bezeichnung	CAS- Nummer	Reinheit / Gehalt	Hersteller
Ammoniumacetat NH ₄ CH ₃ COO	631-61-8	98 + %	Acros
Ammoniumalaun-Dodecahydrat NH ₄ Al(SO ₄) ₂ ·12 H ₂ O	7784-26-1	99 %	Acros
Ammoniumhydrogenphosphat NH ₄ H ₂ PO ₄	7722-76-1	99 + %	Acros
Ammoniumhydrogensulfat NH ₄ HSO ₄	7803-63-6	99 + %	Acros
Ammoniumsulfat (NH ₄) ₂ SO ₄	7783-20-2	99 + %	Acros
Aluminiumsulfat-Octahydrat Al ₂ (SO ₄) ₃ ·8 H ₂ O	7784-31-8	98 + %	Acros
<i>meso</i> -2,3-Butandiol	5341-95-7	97 %	Acros
<i>rac-meso</i> -2,3-Butandiol	513-85-9	98 %	Acros

		technisch	
(<i>R,R</i>)-2,3-Butandiol	24347-58-8	99 + %	Acros
(<i>S,S</i>)-2,3-Butandiol	19132-06-0	99 %	Acros
2-Butanon	78-93-3	99,7 %	Acros
1,2,4-Butantriol	3068-00-6	96 %	ABCR
<i>n</i> -Butyraldehyd	123-72-8	99 %	Reidel-de Häen
Cer(IV)sulfat-Tetrahydrat $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$	10294-42-5	99 + %	Acros
Cernitrat-Hexahydrat $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	10294-41-4	99,5 %	Acros
Chromnitrat-Nonahydrat $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$	7789-02-8	98 %	Fluka
Chromsulfat-Hydrat $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	15244-38-9	reinst	Acros
Cobaltacetat-Tetrahydrat $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$	6147-53-1	97 %	Acros
Eisen(II)sulfat-Heptahydrat $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$	7782-63-0	99 %	Acros
Eisen(III)sulfat-Pentahydrat $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$	142906-29-4	97 %	Acros
Essigsäure	64-19-7	technisch	
3-Hydroxytetrahydrofuran	453-20-3	97 %	Acros
Isobutyraldehyd	78-84-2	99 %	Acros
Kupferacetat-Monohydrat $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$	6046-93-1	98 + %	Acros
Kupfernitratt-Trihydrat $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$	10031-43-3	99 %	Alldrich
Kupfersulfat-Pentahydrat $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$	7758-99-8	99 %	Merck
Magnesium-Heptahydrat $\text{MgSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$	1034-99-8	reinst	Merck
Mangannitrat-Tetrahydrat $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$	20694-39-7	99 + %	Acros

Mangansulfat-Monohydrat $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	10034-96-5	reinst	Merck
Methansulfonsäure	75-75-2	99 %	Acros
2-Methyl-1,3-Propandiol	2163-42-0	99 %	Alldrich
Nickelacetat-Tetrahydrat $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{OO})_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$	6018-89-9	99 + %	Acros
Nickelsulfat-Hexahydrat $\text{NiSO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	10101—97-0	99 %	Acros
Nickelnitrat-Hexahydrat $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	13478-00-7	99 + %	Acros
Niob(V)pentoxid Nb_2O_5	13113-96-8	99,9 %	Acros
Phosphorsäure in Wasser	7664-38-2	85 + %	Acros
Schwefelsäure Titrisol® zur Maßanalyse	7664-93-9	für 1N Lösung	Baker
Zinkacetat-Dihydrat $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{OO})_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	557-34-6	99,5 %	Merck
Zinknitrat-Hexahydrat $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	10196-18-6	98 %	Fluka
Zinksulfat-Heptahydrat $\text{ZnSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$	7446-20-0	99 %	Aldrich
Zeolith H-MFI 27 1/16 " Ex 8695	10-0106102 Musternummer		Süd Chemie
H-BEA-25 Zeolith	08-00857 Musternummer		Süd Chemie

9.3. Synthese von 2-Hydroxytetrahydrofuran

Da diese Substanz käuflich nicht zu erwerben war, wurde sie nach der folgenden Synthesevorschrift hergestellt [Kojima, 2006].

Ansatz:

8,3 g 2,3-Dihydrofuran (117 mmol) werden in 2 M HCl-Lösung (20 mL) gegeben und 30 Minuten bei 0°C durchmischt. Anschließend wird die Lösung eine Stunde bei Raumtemperatur

gerührt und durch Zugabe von NaHCO_3 neutralisiert. Danach wird mit Dichlormethan extrahiert (2·20 mL). Nach dem Trocknen der Reaktionslösung mit Magnesiumsulfat wird unter einer Vakuumdestillation das Lösungsmittel entfernt. Die Aufreinigung des Produkts erfolgt mit einer Kugelrohrdestillation (75 °C/ 2mm Hg).

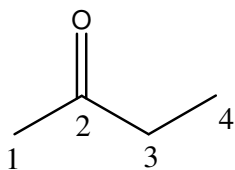
Ausbeute: 6,91 g (78 mmol) entspricht einer Ausbeute von 67 %.

Laut NMR-Spektrum und HPLC-Chromatogramm ist die Fraktion rein.

9.4. Ergebnisse

Anhang A: Analytik

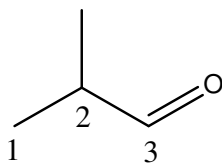
NMR-Daten: Bruker DRX 500



^1H -NMR [500 MHz, $\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}$] δ = 1.05 (t, 3 H, 4-H); 2.025 (t, 3H, 1 -H); 2.49 (m, 2H, 3-H) ppm.

$^2J_{1,2}$ = 7.0; $^3J_{2,3}$ = 7.5 Hz.

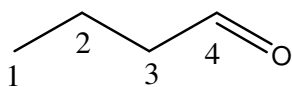
^{13}C -NMR [125 MHz, $\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}$] δ = 7.22 (C-4), 28.84 (C-1), 36.94 (C-3), 207.00 (C-2) ppm.



^1H -NMR [500 MHz, $\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}$] δ = 1.12 (t, 3 H, 1-H); 2.54 (m, 1H, 2-H); 9.53 (d, 1H, 3-H) ppm.

$^2J_{1,2}$ = 6.5 Hz.

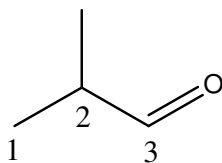
^{13}C -NMR [125 MHz, $\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}$] δ = 16.50 (C-1); 42.00 (C-2); 203.00 (C-3) ppm.



$^1\text{H-NMR}$ [500 MHz, $\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}$] δ = 0.86 (t, 3 H, 1-H); 2.39 (m, 2H, 3-H); 2.6 (dt, 2H, 2-H); 9.6 (t, 1H, 4-H) ppm.

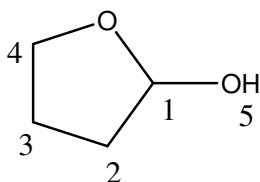
$^2J_{1,2}$ = 8 Hz, $^3J_{2,3}$ = 7.0 Hz.

$^{13}\text{C-NMR}$ [125 MHz, $\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}$] δ = 12.88 (C-1); 16.80 (C-2); 55.00 (C-3); 202.00 (C-4) ppm.



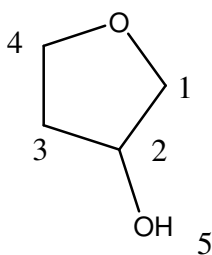
$^1\text{H-NMR}$ [500 MHz, $\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}$] δ = 1.12 (t, 3 H, 1-H); 2.49 (m, 1H, 2-H); 9.50 (d, 1H, 3-H) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ [125 MHz, $\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}$] δ = 16.5 (C-1); 42.00 (C-2); 203.00 (C-3) ppm.



$^1\text{H-NMR}$ [500 MHz, $\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}$] δ = 1.81 (m, 2 H, 3-H); 2.19 (m, 2H, 2-H); 3.81 (m, 2H, 4-H); 5.45 ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ [125 MHz, $\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}$] δ = 22.91 (C-3), 33.00 (C-2); 67.47 (C-4), 106.00 (C-1) ppm.



$^1\text{H-NMR}$ [500 MHz, $\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}$] δ = 2.17 (m, 3 H, 3-H), 3.57 (m, 1H, 2-H); 3.80 (m, 2H, 4-H); 3.96 (m, 2H, 1-H) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ [125 MHz, $\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}$] δ = 34.00 (C-3); 66.63 (C-4); 71.20 (C-2); 97.00 (C-1) ppm.

Anhang B: Versuchsergebnisse

Versuche zur Dehydratisierung von 2,3-Butandiol

300 °C, 34 MPa, ohne Zusatz.

VWZ / %	$c(\text{BD}) / \text{mol L}^{-1}$	$c(\text{BN}) / \text{mol L}^{-1}$	$c(\text{IB}) / \text{mol L}^{-1}$	$X / \%$	$Y(\text{BN}) / \%$	$Y(\text{IB}) / \%$
0	0,052	0,000	0	0	0	0
15	0,052	0,000	0	0	0	0
30	0,052	0,000	0	0	0	0
50	0,051	0,001	0	0	0	0
70	0,051	0,001	0	0	0	0
90	0,051	0,001	0	0	0	0
120	0,051	0,002	0	1	2	0
150	0,051	0,001	0	1	2	0
180	0,051	0,001	0	2	2	0
500	0,056	0,003	0	6	6	0
600	0,051	0,004	0	14	7	0
700	0,053	0,005	1,664	12	8	0,28
800	0,054	0,005	4,299	12	8	0,70
980	0,051	0,006	0,001	17	9	1,00

320 °C, 34 MPa, ohne Zusatz.

VWZ / s	<i>c</i> (BD) / mol L ⁻¹	<i>c</i> (BN) / mol L ⁻¹	<i>c</i> (IB) / mol L ⁻¹	<i>X</i> / %	<i>Y</i> (BN) / %	<i>Y</i> (IB) / %
0	0,052	0,000	0,000	0	0	0
15	0,051	0,000	0,000	0	0	0
30	0,051	0,000	0,000	1	1	0
50	0,051	0,001	0,000	1	2	0
70	0,051	0,001	0,000	1	2	0
90	0,051	0,001	0,000	2	2	0
120	0,050	0,002	0,000	2	3	0
150	0,050	0,002	0,001	4	4	2
180	0,049	0,002	0,001	4	5	2
600	0,049	0,007	0,001	18	12	2
700	0,046	0,008	0,002	22	14	3
800	0,044	0,009	0,001	26	15	2

340 °C, 34 MPa, ohne Zusatz.

VWZ / s	<i>c</i> (BD) / mol L ⁻¹	<i>c</i> (BN) / mol L ⁻¹	<i>c</i> (IB) / mol L ⁻¹	<i>X</i> / %	<i>Y</i> (BN) / %	<i>Y</i> (IB) / %
0	0,052	0,000	0,000	0	0	0
15	0,051	0,001	0,000	2	1	0
30	0,050	0,001	0,000	3	2	0
50	0,049	0,002	0,001	5	4	2
70	0,049	0,002	0,001	5	5	2
90	0,048	0,003	0,001	7	6	3
120	0,047	0,004	0,002	9	7	3
150	0,047	0,004	0,002	9	8	3
180	0,046	0,005	0,002	11	10	4
600	0,049	0,007	0,001	17	12	2
700	0,044	0,008	0,002	25	14	3
800	0,042	0,010	0,002	29	18	4

360 °C, 34 MPa, ohne Zusatz.

VWZ / s	<i>c</i> (BD) / mol L ⁻¹	<i>c</i> (BN) / mol L ⁻¹	<i>c</i> (IB) / mol L ⁻¹	<i>X</i> / %	<i>Y</i> (BN) / %	<i>Y</i> (IB) / %
0	0,052	0,000	0,000	0	0	0
15	0,050	0,001	0,000	4	2	0
30	0,049	0,002	0,001	5	5	2
50	0,048	0,003	0,002	7	7	3
70	0,046	0,004	0,002	10	9	3
90	0,045	0,005	0,002	14	9	4
120	0,042	0,008	0,003	20	15	6
150	0,008	0,008	0,003	19	15	6

170	0,009	0,009	0,004	22	18	7
-----	-------	-------	-------	----	----	---

380 °C, 34 MPa, ohne Zusatz.

VWZ / s	<i>c</i> (BD) / mol L ⁻¹	<i>c</i> (BN) / mol L ⁻¹	<i>c</i> (IB) / mol L ⁻¹	<i>X</i> / %	<i>Y</i> (BN) / %	<i>Y</i> (IB) / %
0	0,053	0,000	0,000	0	0	0
15	0,051	0,002	0,001	5	4	2
30	0,048	0,004	0,002	10	8	4
50	0,045	0,007	0,003	15	13	5
70	0,042	0,009	0,004	21	17	7
90	0,040	0,011	0,004	25	20	8
120	0,035	0,014	0,006	33	27	11
600	0,029	0,016	0,005	48	29	8
700	0,025	0,019	0,006	56	33	11
800	0,026	0,018	0,006	54	33	10
980	0,019	0,023	0,008	68	38	13

400 °C, 34 MPa, ohne Zusatz.

VWZ / s	<i>c</i> (BD) / mol L ⁻¹	<i>c</i> (BN) / mol L ⁻¹	<i>c</i> (IB) / mol L ⁻¹	<i>X</i> / %	<i>Y</i> (BN) / %	<i>Y</i> (IB) / %
0	0,052	0,000	0,000	0	0	0
15	0,046	0,005	0,002	12	9	4
30	0,043	0,007	0,003	18	14	6
50	0,037	0,011	0,005	29	22	9
70	0,033	0,015	0,006	37	28	11
90	0,030	0,017	0,007	43	32	13
120	0,026	0,020	0,008	50	37	15

320 °C, 34 MPa, 200 ppm (g g⁻¹) ZnSO₄.

VWZ / s	<i>c</i> (BD) / mol L ⁻¹	<i>c</i> (BN) / mol L ⁻¹	<i>c</i> (IB) / mol L ⁻¹	<i>X</i> / %	<i>Y</i> (BN) / %	<i>Y</i> (IB) / %
0	0,052	0,000	0,000	0	0	0
15	0,049	0,002	0,001	5	3	2
30	0,045	0,006	0,002	14	11	4
50	0,038	0,011	0,004	28	22	8
70	0,034	0,014	0,005	35	28	10
90	0,030	0,017	0,006	43	34	11
120	0,025	0,023	0,007	54	42	14

320 °C, 34 MPa, 400 ppm (g g⁻¹) ZnSO₄.

VWZ / s	<i>c</i> (BD) / mol L ⁻¹	<i>c</i> (BN) / mol L ⁻¹	<i>c</i> (IB) / mol L ⁻¹	<i>X</i> / %	<i>Y</i> (BN) / %	<i>Y</i> (IB) / %
0	0,051	0,000	0,000	0	0	0
15	0,044	0,006	0,002	15	13	4
30	0,043	0,009	0,003	19	16	5
50	0,034	0,015	0,005	36	28	9
70	0,029	0,019	0,005	45	36	10
90	0,024	0,023	0,008	58	48	7
120	0,021	0,020	0,009	62	51	14

300 °C, 34 MPa, 800 ppm (g g⁻¹) ZnSO₄.

VWZ / s	<i>c</i> (BD) / mol L ⁻¹	<i>c</i> (BN) / mol L ⁻¹	<i>c</i> (IB) / mol L ⁻¹	<i>X</i> / %	<i>Y</i> (BN) / %	<i>Y</i> (IB) / %
0	0,061	0,000	0,000	0	0	0
15	0,060	0,000	0,000	1	0	0
30	0,056	0,003	0,001	8	5	2
50	0,050	0,007	0,004	17	11	6
70	0,048	0,009	0,004	21	15	7
90	0,045	0,011	0,005	26	19	8
120	0,040	0,014	0,006	34	23	9

320 °C, 34 MPa, 800 ppm (g g⁻¹) ZnSO₄.

VWZ / s	<i>c</i> (BD) / mol L ⁻¹	<i>c</i> (BN) / mol L ⁻¹	<i>c</i> (IB) / mol L ⁻¹	<i>X</i> / %	<i>Y</i> (BN) / %	<i>Y</i> (IB) / %
0	0,061	0,000	0,000	0	0	0
15	0,060	0,000	0,003	22	17	6
30	0,056	0,003	0,003	22	19	6
50	0,050	0,007	0,007	47	39	13
70	0,048	0,009	0,008	55	45	14
90	0,045	0,011	0,009	64	53	18
120	0,040	0,014	0,010	69	56	18

340 °C, 34 MPa, 800 ppm (g g⁻¹) ZnSO₄.

VWZ / s	<i>c</i> (BD) / mol L ⁻¹	<i>c</i> (BN) / mol L ⁻¹	<i>c</i> (IB) / mol L ⁻¹	<i>X</i> / %	<i>Y</i> (BN) / %	<i>Y</i> (IB) / %
0	0,052	0,000	0,000	0	0	0
15	0,026	0,020	0,007	50	38	13
30	0,016	0,029	0,010	69	56	20
50	0,014	0,032	0,011	74	60	21
70	0,011	0,034	0,012	79	64	22
90	0,007	0,036	0,012	87	68	24

120	0,005	0,038	0,014	91	73	26
-----	-------	-------	-------	----	----	----

360 °C, 34 MPa, 800 ppm (g g⁻¹) ZnSO₄.

VWZ / s	<i>c</i> (BD) / mol L ⁻¹	<i>c</i> (BN) / mol L ⁻¹	<i>c</i> (IB) / mol L ⁻¹	<i>X</i> / %	<i>Y</i> (BN) / %	<i>Y</i> (IB) / %
0	0,061	0,000	0,000	0	0	0
15	0,018	0,028	0,010	70	46	16
30	0,004	0,035	0,012	94	58	20
50	0,002	0,037	0,013	96	62	21
70	0,001	0,039	0,014	99	65	23
90	0,000	0,043	0,016	100	72	26
120	0,000	0,042	0,015	100	70	25

320 °C, 34 MPa, 1600 ppm (g g⁻¹) ZnSO₄.

VWZ / s	<i>c</i> (BD) / mol L ⁻¹	<i>c</i> (BN) / mol L ⁻¹	<i>c</i> (IB) / mol L ⁻¹	<i>X</i> / %	<i>Y</i> (BN) / %	<i>Y</i> (IB) / %
0	0,052	0,000	0,000	0	0	0
15	0,044	0,009	0,003	20	17	6
30	0,027	0,021	0,007	49	40	13
50	0,023	0,023	0,007	55	45	14
70	0,016	0,029	0,009	70	56	18
90	0,013	0,031	0,009	75	61	18
120	0,012	0,032	0,011	78	63	20

320 °C, 34 MPa, 800 ppm (g g⁻¹) NiSO₄.

VWZ / s	<i>c</i> (BD) / mol L ⁻¹	<i>c</i> (BN) / mol L ⁻¹	<i>c</i> (IB) / mol L ⁻¹	<i>X</i> / %	<i>Y</i> (BN) / %	<i>Y</i> (IB) / %
0	0,059	0,000	0,000	0	0	0
15	0,057	0,002	0,001	3	3	2
30	0,035	0,020	0,007	41	35	11
50	0,025	0,028	0,009	58	47	15
70	0,020	0,031	0,010	66	53	17
90	0,017	0,034	0,011	71	57	19
120	0,015	0,035	0,011	75	60	19

320 °C, 34 MPa, 800 ppm (g g⁻¹) FeSO₄.

VWZ / s	<i>c</i> (BD) / mol L ⁻¹	<i>c</i> (BN) / mol L ⁻¹	<i>c</i> (IB) / mol L ⁻¹	<i>X</i> / %	<i>Y</i> (BN) / %	<i>Y</i> (IB) / %
0	0,058	0,000	0,000	0	0	0
15	0,054	0,003	0,001	6	5	2
30	0,034	0,016	0,005	41	28	8

50	0,033	0,021	0,006	43	36	10
70	0,023	0,025	0,007	60	43	12
90	0,021	0,024	0,007	63	42	11
120	0,017	0,027	0,008	71	47	13

320 °C, 34 MPa, 800 ppm (g g⁻¹) CuSO₄.

VWZ / s	<i>c</i> (BD) / mol L ⁻¹	<i>c</i> (BN) / mol L ⁻¹	<i>c</i> (IB) / mol L ⁻¹	<i>X</i> / %	<i>Y</i> (BN) / %	<i>Y</i> (IB) / %
0	0,060	0,000	0,000	0	0	0
15	0,026	0,022	0,004	56	37	8
30	0,016	0,026	0,005	73	44	10
50	0,010	0,035	0,007	84	58	13
70	0,005	0,038	0,008	91	64	15
90	0,006	0,038	0,009	89	64	15
120	0,005	0,037	0,008	92	61	15

320 °C, 34 MPa, 200 ppm (g g⁻¹) Fe₂SO₄, 5 % (g g⁻¹) AcOH.

VWZ / s	<i>c</i> (BD) / mol L ⁻¹	<i>c</i> (BN) / mol L ⁻¹	<i>c</i> (IB) / mol L ⁻¹	<i>X</i> / %	<i>Y</i> (BN) / %	<i>Y</i> (IB) / %
0	0,058	0,000	0,000	0	0	0
15	0,040	0,010	0,002	30	16	3
30	0,019	0,026	0,007	66	46	12
50	0,009	0,027	0,006	85	48	11
70	0,007	0,030	0,007	88	53	12
90	0,005	0,030	0,007	92	53	12
120	0,012	0,028	0,007	79	50	11

320 °C, 34 MPa, 400 ppm (g g⁻¹) Fe₂SO₄, 5 % (g g⁻¹) AcOH.

VWZ / s	<i>c</i> (BD) / mol L ⁻¹	<i>c</i> (BN) / mol L ⁻¹	<i>c</i> (IB) / mol L ⁻¹	<i>X</i> / %	<i>Y</i> (BN) / %	<i>Y</i> (IB) / %
0	0,058	0,000	0,000	0	0	0
15	0,016	0,028	0,007	72	49	12
30	0,008	0,032	0,008	87	56	14
50	0,004	0,037	0,008	94	64	15
70	0,002	0,037	0,009	97	64	16
90	0,000	0,042	0,010	99	72	18
120	0,000	0,041	0,010	100	70	18

320 °C, 34 MPa, 800 ppm (g g⁻¹) Fe₂SO₄, 5 % (g g⁻¹) AcOH.

VWZ / s	<i>c</i> (BD) / mol L ⁻¹	<i>c</i> (BN) / mol L ⁻¹	<i>c</i> (IB) / mol L ⁻¹	<i>X</i> / %	<i>Y</i> (BN) / %	<i>Y</i> (IB) / %

0	0,058	0,000	0,000	0	0	0
15	0,016	0,028	0,007	80	55	11
30	0,008	0,032	0,007	95	58	11
50	0,004	0,037	0,008	100	67	14
70	0,002	0,037	0,009	100	64	16
90	0,000	0,042	0,010	100	73	18
120	0,000	0,041	0,010	100	68	17

320 °C, 34 MPa, 800 ppm (g g⁻¹) MnSO₄.

VWZ / s	<i>c</i> (BD) / mol L ⁻¹	<i>c</i> (BN) / mol L ⁻¹	<i>c</i> (IB) / mol L ⁻¹	<i>X</i> / %	<i>Y</i> (BN) / %	<i>Y</i> (IB) / %
0	0,057	0,000	0,000	0	0	0
15	0,054	0,001	0,000	4	2	0
30	0,052	0,003	0,000	9	5	0
50	0,050	0,004	0,001	12	7	1
70	0,045	0,008	0,002	22	14	3
90	0,042	0,011	0,003	27	19	5
120	0,039	0,012	0,003	31	21	5

320 °C, 34 MPa, 800 ppm (g g⁻¹) Ce(SO₄)₂.

VWZ / s	<i>c</i> (BD) / mol L ⁻¹	<i>c</i> (BN) / mol L ⁻¹	<i>c</i> (IB) / mol L ⁻¹	<i>X</i> / %	<i>Y</i> (BN) / %	<i>Y</i> (IB) / %
0	0,057	0,000	0,000	0	0	0
15	0,022	0,024	0,006	61	42	10
30	0,009	0,034	0,009	84	60	15
50	0,005	0,034	0,009	90	61	15
70	0,002	0,040	0,010	96	70	18
90	0,002	0,040	0,010	97	71	18
120	0,001	0,040	0,010	98	70	19

320 °C, 34 MPa, 800 ppm (g g⁻¹) Al₂(SO₄)₃.

VWZ / s	<i>c</i> (BD) / mol L ⁻¹	<i>c</i> (BN) / mol L ⁻¹	<i>c</i> (IB) / mol L ⁻¹	<i>X</i> / %	<i>Y</i> (BN) / %	<i>Y</i> (IB) / %
0	0,058	0,000	0,000	0	0	0
90	0,000	0,043	0,011	100	74	20
120	0,000	0,043	0,011	100	75	20

320 °C, 34 MPa, 200 ppm (g g⁻¹) Al₂(SO₄)₃, 5 % (g g⁻¹) AcOH.

VWZ / s	<i>c</i> (BD) / mol L ⁻¹	<i>c</i> (BN) / mol L ⁻¹	<i>c</i> (IB) / mol L ⁻¹	<i>X</i> / %	<i>Y</i> (BN) / %	<i>Y</i> (IB) / %
0	0,059	0,000	0,000	0	0	0
15	0,027	0,021	0,004	55	36	8
30	0,013	0,027	0,006	78	45	10
50	0,007	0,029	0,006	87	49	11
70	0,004	0,030	0,006	93	50	11
90	0,002	0,035	0,008	97	59	14
120	0,000	0,037	0,009	100	63	15

320 °C, 34 MPa, 270 ppm (g g⁻¹) Al₂(SO₄)₃, 5 % (g g⁻¹) AcOH.

VWZ / s	<i>c</i> (BD) / mol L ⁻¹	<i>c</i> (BN) / mol L ⁻¹	<i>c</i> (IB) / mol L ⁻¹	<i>X</i> / %	<i>Y</i> (BN) / %	<i>Y</i> (IB) / %
0	0,057	0,000	0,000	0	0	0
15	0,027	0,020	0,004	53	35	7
30	0,012	0,031	0,007	78	55	13
50	0,005	0,033	0,008	91	58	13
70	0,002	0,038	0,010	96	67	17
90	0,000	0,040	0,011	99	70	18
120	0,000	0,040	0,010	99	70	17

320 °C, 34 MPa, 400 ppm (g g⁻¹) Al₂(SO₄)₃, 5 % (g g⁻¹) AcOH.

VWZ / s	<i>c</i> (BD) / mol L ⁻¹	<i>c</i> (BN) / mol L ⁻¹	<i>c</i> (IB) / mol L ⁻¹	<i>X</i> / %	<i>Y</i> (BN) / %	<i>Y</i> (IB) / %
0	0,057	0,000	0,000	0	0	0
15	0,027	0,020	0,004	68	41	8
30	0,012	0,031	0,007	88	62	16
50	0,005	0,033	0,008	98	69	18
70	0,002	0,038	0,010	99	71	18
90	0,000	0,040	0,011	100	73	19
120	0,000	0,040	0,010	100	74	19

320 °C, 34 MPa, 400 ppm (g g⁻¹) Al₂(SO₄)₃, 5 % (g g⁻¹) AcOH.

VWZ / s	<i>c</i> (BD) / mol L ⁻¹	<i>c</i> (BN) / mol L ⁻¹	<i>c</i> (IB) / mol L ⁻¹	<i>X</i> / %	<i>Y</i> (BN) / %	<i>Y</i> (IB) / %
0	0,057	0,000	0,000	0	0	0
15	0,027	0,020	0,004	68	41	8
30	0,012	0,031	0,007	88	62	16
50	0,005	0,033	0,008	98	69	18
70	0,002	0,038	0,010	99	71	18
90	0,000	0,040	0,011	100	73	19
120	0,000	0,040	0,010	100	74	19

320 °C, 34 MPa, 1064 ppm (g g⁻¹) Al₂(SO₄)₃, 5 % (g g⁻¹) AcOH.

VWZ / s	<i>c</i> (BD) / mol L ⁻¹	<i>c</i> (BN) / mol L ⁻¹	<i>c</i> (IB) / mol L ⁻¹	<i>X</i> / %	<i>Y</i> (BN) / %	<i>Y</i> (IB) / %
0	0,057	0,000	0,000	0	0	0
15	0,003	0,039	0,009	95	68	16
30	0,000	0,037	0,008	100	65	15
50	0,000	0,037	0,009	100	64	16
70	0,000	0,040	0,010	100	70	17
90	0,000	0,041	0,010	100	71	17
120	0,000	0,040	0,009	100	70	17

320 °C, 34 MPa, 1 % (g g⁻¹) AcOH.

VWZ / s	<i>c</i> (BD) / mol L ⁻¹	<i>c</i> (BN) / mol L ⁻¹	<i>c</i> (IB) / mol L ⁻¹	<i>X</i> / %	<i>Y</i> (BN) / %	<i>Y</i> (IB) / %
0	0,058	0,000	0,000	0	0	0
15	0,050	0,005	0,000	15	9	1
30	0,043	0,009	0,001	26	15	2
50	0,036	0,015	0,003	38	25	5
70	0,031	0,017	0,003	46	29	6
90	0,029	0,019	0,004	50	33	7
120	0,025	0,022	0,005	57	38	9

320 °C, 34 MPa, 5 % (g g⁻¹) AcOH.

VWZ / s	<i>c</i> (BD) / mol L ⁻¹	<i>c</i> (BN) / mol L ⁻¹	<i>c</i> (IB) / mol L ⁻¹	<i>X</i> / %	<i>Y</i> (BN) / %	<i>Y</i> (IB) / %
0	0,057	0,000	0,000	0	0	0
15	0,041	0,009	0,001	28	16	2
30	0,034	0,018	0,004	40	31	6
50	0,022	0,025	0,006	62	43	10
70	0,019	0,026	0,006	66	45	11
90	0,014	0,030	0,007	75	52	13

120	0,011	0,032	0,008	80	56	14
-----	-------	-------	-------	----	----	----

320 °C, 34 MPa, 10 % (g g⁻¹) AcOH.

VWZ / s	<i>c</i> (BD) / mol L ⁻¹	<i>c</i> (BN) / mol L ⁻¹	<i>c</i> (IB) / mol L ⁻¹	<i>X</i> / %	<i>Y</i> (BN) / %	<i>Y</i> (IB) / %
0	0,055	0,000	0,000	0	0	0
15	0,034	0,011	0,001	38	20	2
30	0,023	0,021	0,005	57	38	8
50	0,017	0,027	0,006	70	48	11
70	0,013	0,029	0,007	77	53	13
90	0,011	0,024	0,004	80	43	7
120	0,007	0,034	0,008	86	61	15

320 °C, 34 MPa, 800 ppm (g g⁻¹) MgSO₄.

VWZ / s	<i>c</i> (BD) / mol L ⁻¹	<i>c</i> (BN) / mol L ⁻¹	<i>c</i> (IB) / mol L ⁻¹	<i>X</i> / %	<i>Y</i> (BN) / %	<i>Y</i> (IB) / %
0	0,005	0,000	0,000	0	0	0
15	0,029	0,000	0,000	51	0	0
30	0,059	0,001	0,000	2	1	0
50	0,058	0,002	0,000	4	3	0
70	0,057	0,003	0,000	6	4	0
90	0,055	0,003	0,000	8	5	0
120	0,055	0,004	0,000	8	6	0

320 °C, 34 MPa, 800 ppm (g g⁻¹) NH₄HSO₄.

VWZ / s	<i>c</i> (BD) / mol L ⁻¹	<i>c</i> (BN) / mol L ⁻¹	<i>c</i> (IB) / mol L ⁻¹	<i>X</i> / %	<i>Y</i> (BN) / %	<i>Y</i> (IB) / %
0	0,060	0,000	0,000	0	0	0
15	0,043	0,013	0,000	28	22	0
30	0,039	0,017	0,001	35	28	1
50	0,028	0,024	0,003	53	41	5
70	0,024	0,027	0,004	59	45	6
90	0,019	0,031	0,006	68	52	9
120	0,018	0,024	0,002	70	40	3

320 °C, 34 MPa, 200 ppm (g g⁻¹) NH₄(SO₄)₂.

VWZ / s	<i>c</i> (BD) / mol L ⁻¹	<i>c</i> (BN) / mol L ⁻¹	<i>c</i> (IB) / mol L ⁻¹	<i>X</i> / %	<i>Y</i> (BN) / %	<i>Y</i> (IB) / %
0	0,060	0,000	0,000	0	0	0
15	0,043	0,013	0,000	28	22	0

30	0,039	0,017	0,001	35	28	1
50	0,028	0,024	0,003	53	41	5
70	0,024	0,027	0,004	59	45	6
90	0,019	0,031	0,006	68	52	9
120	0,018	0,024	0,002	70	40	3

320 °C, 34 MPa, 400 ppm (g g⁻¹) NH₄(SO₄)₂.

VWZ / s	<i>c</i> (BD) / mol L ⁻¹	<i>c</i> (BN) / mol L ⁻¹	<i>c</i> (IB) / mol L ⁻¹	<i>X</i> / %	<i>Y</i> (BN) / %	<i>Y</i> (IB) / %
0	0,060	0,000	0,000	0	0	0
15	0,043	0,013	0,000	28	22	0
30	0,039	0,017	0,001	35	28	1
50	0,028	0,024	0,003	53	41	5
70	0,024	0,027	0,004	59	45	6
90	0,019	0,031	0,006	68	52	9

320 °C, 34 MPa, 800 ppm (g g⁻¹) NH₄(SO₄)₂.

VWZ / s	<i>c</i> (BD) / mol L ⁻¹	<i>c</i> (BN) / mol L ⁻¹	<i>c</i> (IB) / mol L ⁻¹	<i>X</i> / %	<i>Y</i> (BN) / %	<i>Y</i> (IB) / %
0	0,060	0,000	0,000	0	0	0
15	0,043	0,013	0,000	28	22	0
30	0,039	0,017	0,001	35	28	1
50	0,028	0,024	0,003	53	41	5
70	0,024	0,027	0,004	59	45	6
90	0,019	0,031	0,006	68	52	9
120	0,018	0,024	0,002	70	40	3

320 °C, 34 MPa, 1600 ppm (g g⁻¹) NH₄(SO₄)₂.

VWZ / s	<i>c</i> (BD) / mol L ⁻¹	<i>c</i> (BN) / mol L ⁻¹	<i>c</i> (IB) / mol L ⁻¹	<i>X</i> / %	<i>Y</i> (BN) / %	<i>Y</i> (IB) / %
0	0,063	0,000	0,000	0	0	0
15	0,044	0,016	0,002	30	25	3
30	0,037	0,019	0,003	42	31	4
50	0,030	0,026	0,005	53	40	8
70	0,023	0,028	0,006	64	44	9
90	0,019	0,033	0,007	70	52	12
120	0,017	0,034	0,008	74	53	12

320 °C, 34 MPa, 800 ppm (g g⁻¹) NH₄H₂PO₄.

VWZ / s	<i>c</i> (BD) / mol L ⁻¹	<i>c</i> (BN) / mol L ⁻¹	<i>c</i> (IB) / mol L ⁻¹	<i>X</i> / %	<i>Y</i> (BN) / %	<i>Y</i> (IB) / %
0	0,057	0,000	0,000	0	0	0
15	0,054	0,002	0,000	5	4	0
30	0,053	0,003	0,000	7	5	0
50	0,050	0,005	0,001	12	10	1
70	0,047	0,009	0,001	18	15	1
90	0,047	0,008	0,001	18	14	3
120	0,039	0,010	0,001	31	18	2

320 °C, 34 MPa, 800 ppm (g g⁻¹) NH₄CH₃COO.

VWZ / s	<i>c</i> (BD) / mol L ⁻¹	<i>c</i> (BN) / mol L ⁻¹	<i>c</i> (IB) / mol L ⁻¹	<i>X</i> / %	<i>Y</i> (BN) / %	<i>Y</i> (IB) / %
0	0,061	0,000	0,000	0	0	0
15	0,060	0,000	0,000	2	0	0
30	0,059	0,000	0,000	4	0	0
50	0,058	0,000	0,000	5	0	0
70	0,059	0,000	0,000	5	1	0
90	0,059	0,001	0,000	4	1	0
120	0,060	0,001	0,000	3	1	0

320 °C, 34 MPa, 800 ppm (g g⁻¹) Zn(CH₃COO)₂.

VWZ / s	<i>c</i> (BD) / mol L ⁻¹	<i>c</i> (BN) / mol L ⁻¹	<i>c</i> (IB) / mol L ⁻¹	<i>X</i> / %	<i>Y</i> (BN) / %	<i>Y</i> (IB) / %
0	0,060	0,000	0,000	0	0	0
15	0,058	0,000	0,000	2	1	0
30	0,060	0,001	0,000	0	1	0
50	0,058	0,002	0,000	4	3	0
70	0,057	0,002	0,000	5	4	0
90	0,056	0,003	0,000	7	6	0
120	0,053	0,005	0,000	11	10	0

320 °C, 34 MPa, 800 ppm (g g⁻¹) Co(CH₃COO)₂.

VWZ / s	<i>c</i> (BD) / mol L ⁻¹	<i>c</i> (BN) / mol L ⁻¹	<i>c</i> (IB) / mol L ⁻¹	<i>X</i> / %	<i>Y</i> (BN) / %	<i>Y</i> (IB) / %
0	0,066	0,000	0,000	0	0	0
30	0,064	0,001	0,000	3	2	0
50	0,063	0,002	0,000	4	3	0
70	0,062	0,003	0,000	6	5	0
90	0,062	0,004	0,000	6	5	0
120	0,060	0,005	0,000	8	7	0

320 °C, 34 MPa, 800 ppm (g g⁻¹) NH₄Al(SO₄)₂.

VWZ / s	<i>c</i> (BD) / mol L ⁻¹	<i>c</i> (BN) / mol L ⁻¹	<i>c</i> (IB) / mol L ⁻¹	<i>X</i> / %	<i>Y</i> (BN) / %	<i>Y</i> (IB) / %
0	0,062	0,000	0,000	0	0	0
30	0,027	0,024	0,004	57	39	6
50	0,015	0,030	0,006	76	48	9
70	0,010	0,039	0,009	83	62	15
90	0,007	0,041	0,010	89	67	17

320 °C, 34 MPa, 800 ppm (g g⁻¹) Cr₂(SO₄)₃.

VWZ / s	<i>c</i> (BD) / mol L ⁻¹	<i>c</i> (BN) / mol L ⁻¹	<i>c</i> (IB) / mol L ⁻¹	<i>X</i> / %	<i>Y</i> (BN) / %	<i>Y</i> (IB) / %
0	0,075	0,000	0,000	0	0	0
15	0,021	0,040	0,012	72	53	16
30	0,014	0,047	0,014	82	62	19
50	0,007	0,050	0,015	91	67	20
70	0,007	0,051	0,015	91	68	20
90	0,009	0,049	0,015	88	66	20

320 °C, 34 MPa, 5 mmol L⁻¹ H₃PO₄.

VWZ / s	<i>c</i> (BD) / mol L ⁻¹	<i>c</i> (BN) / mol L ⁻¹	<i>c</i> (IB) / mol L ⁻¹	<i>X</i> / %	<i>Y</i> (BN) / %	<i>Y</i> (IB) / %
0	0,067	0,000	0,000	0	0	0
30	0,034	0,020	0,006	50	29	8
50	0,023	0,031	0,009	66	46	14
70	0,017	0,029	0,008	75	44	11
90	0,010	0,039	0,012	85	59	18
120	0,006	0,038	0,011	92	56	16

320 °C, 34 MPa, 10 mmol L⁻¹ H₃PO₄.

VWZ / s	<i>c</i> (BD) / mol L ⁻¹	<i>c</i> (BN) / mol L ⁻¹	<i>c</i> (IB) / mol L ⁻¹	<i>X</i> / %	<i>Y</i> (BN) / %	<i>Y</i> (IB) / %
0	0,068	0,000	0,000	0	0	0
30	0,034	0,023	0,008	50	33	12
50	0,023	0,034	0,011	66	51	17
70	0,017	0,033	0,010	75	48	14
90	0,010	0,044	0,014	85	64	21
120	0,006	0,042	0,013	91	61	18

320 °C, 34 MPa, 25 mmol L⁻¹ H₃PO₄.

VWZ / s	<i>c</i> (BD) / mol L ⁻¹	<i>c</i> (BN) / mol L ⁻¹	<i>c</i> (IB) / mol L ⁻¹	<i>X</i> / %	<i>Y</i> (BN) / %	<i>Y</i> (IB) / %
0	0,066	0,000	0,000	0	0	0
30	0,036	0,019	0,005	45	33	12
50	0,014	0,030	0,008	79	51	17
70	0,020	0,032	0,010	70	48	14
90	0,013	0,037	0,011	80	64	21
120	0,006	0,037	0,011	90	61	18

320 °C, 34 MPa, 50 mmol L⁻¹ H₃PO₄.

VWZ / s	<i>c</i> (BD) / mol L ⁻¹	<i>c</i> (BN) / mol L ⁻¹	<i>c</i> (IB) / mol L ⁻¹	<i>X</i> / %	<i>Y</i> (BN) / %	<i>Y</i> (IB) / %
0	0,062	0,000	0,000	0	0	0
30	0,019	0,033	0,008	69	53	13
50	0,010	0,039	0,012	84	63	20
70	0,006	0,036	0,011	90	58	18
90	0,004	0,041	0,012	94	67	20
120	0,002	0,037	0,009	97	59	15

320 °C, 34 MPa, 10 mmol L⁻¹ CH₃HSO₄.

VWZ / s	<i>c</i> (BD) / mol L ⁻¹	<i>c</i> (BN) / mol L ⁻¹	<i>c</i> (IB) / mol L ⁻¹	<i>X</i> / %	<i>Y</i> (BN) / %	<i>Y</i> (IB) / %
0	0,062	0,000	0,000	0	0	0
50	0,012	0,040	0,011	80	65	17
70	0,007	0,047	0,014	88	76	22
90	0,004	0,041	0,011	94	66	16
120	0,005	0,044	0,012	92	71	19

340 °C, 34 MPa, 25 g L⁻¹, *rac-meso*-2,3-Butandiol.

VWZ / s	<i>c</i> (BD) / mol L ⁻¹	<i>c</i> (BN) / mol L ⁻¹	<i>c</i> (IB) / mol L ⁻¹	<i>X</i> / %	<i>Y</i> (BN) / %	<i>Y</i> (IB) / %
0	0,363	0,000	0,000	0	0	0
15	0,350	0,000	0,000	3	0	0
30	0,357	0,005	0,010	2	1	3
50	0,350	0,001	0,002	3	0,41	1
90	0,351	0,001	0,002	3	0,41	1
120	0,340	0,017	0,019	6	5	5

340 °C, 34 MPa, 50 g L⁻¹, *rac-meso*-2,3-Butandiol.

VWZ / s	<i>c</i> (BD) / mol L ⁻¹	<i>c</i> (BN) / mol L ⁻¹	<i>c</i> (IB) / mol L ⁻¹	<i>X</i> / %	<i>Y</i> (BN) / %	<i>Y</i> (IB) / %
0	0,671	0,000	0,000	0	0,00	0,00
15	0,658	0,001	0,002	2	0,16	0,25
30	0,649	0,001	0,002	3	0,14	0,25
50	0,659	0,001	0,002	2	0,14	0,26
90	0,635	0,001	0,002	5	0,17	0,25

340 °C, 34 MPa, 100 g L⁻¹, *rac-meso*-2,3-Butandiol.

VWZ / s	<i>c</i> (BD) / mol L ⁻¹	<i>c</i> (BN) / mol L ⁻¹	<i>c</i> (IB) / mol L ⁻¹	<i>X</i> / %	<i>Y</i> (BN) / %	<i>Y</i> (IB) / %
0	1,326	0,000	0,000	0	0	0
15	1,284	0,001	0,002	3	0,07	0,13
30	1,291	0,001	0,002	3	0,07	0,13
70	1,234	0,001	0,002	7	0,08	0,15
120	1,261	0,002	0,002	5	0,12	0,17

320 °C, 34 MPa, 5 mmol L⁻¹ Zn(NO₃)₃.

VWZ / s	<i>c</i> (BD) / mol L ⁻¹	<i>c</i> (BN) / mol L ⁻¹	<i>c</i> (IB) / mol L ⁻¹	<i>X</i> / %	<i>Y</i> (BN) / %	<i>Y</i> (IB) / %
0	0,065	0,000	0,000	0	0	0
15	0,049	0,007	0,002	22	11	3
30	0,045	0,007	0,003	23	11	4
50	0,046	0,010	0,003	28	15	4
90	0,045	0,010	0,003	30	15	4
120	0,043	0,012	0,003	34	19	5

320 °C, 34 MPa, 5 mmol L⁻¹ Zn(CH₃COO)₂.

VWZ / s	<i>c</i> (BD) / mol L ⁻¹	<i>c</i> (BN) / mol L ⁻¹	<i>c</i> (IB) / mol L ⁻¹	<i>X</i> / %	<i>Y</i> (BN) / %	<i>Y</i> (IB) / %
0	0,061	0,000	0,000	0	0	0
15	0,055	0,001	0,001	5	1	2
30	0,055	0,001	0,001	4	2	2
50	0,055	0,002	0,002	6	3	3
90	0,052	0,003	0,002	9	6	4
120	0,051	0,004	0,002	12	7	4

320 °C, 34 MPa, 5 mmol L⁻¹ Ni(NO₃)₂.

VWZ / s	<i>c</i> (BD) / mol L ⁻¹	<i>c</i> (BN) / mol L ⁻¹	<i>c</i> (IB) / mol L ⁻¹	<i>X</i> / %	<i>Y</i> (BN) / %	<i>Y</i> (IB) / %
0	0,060	0,000	0,000	0	0	0
15	0,047	0,002	0,001	22	4	1
30	0,042	0,001	0,001	29	1	1
90	0,043	0,002	0,001	29	3	1
120	0,042	0,002	0,001	30	3	1

320 °C, 34 MPa, 5 mmol L⁻¹ Cr(NO₃)₃.

VWZ / s	<i>c</i> (BD) / mol L ⁻¹	<i>c</i> (BN) / mol L ⁻¹	<i>c</i> (IB) / mol L ⁻¹	<i>X</i> / %	<i>Y</i> (BN) / %	<i>Y</i> (IB) / %
0	0,057	0,000	0,000	0	0	0
15	0,054	0,001	0,001	6	1	1
30	0,051	0,001	0,001	11	1	1
50	0,044	0,005	0,001	23	9	2
70	0,047	0,004	0,001	18	6	1
90	0,040	0,007	0,001	30	12	2
120	0,033	0,011	0,002	42	20	3

320 °C, 34 MPa, 5 mmol L⁻¹ Ce(NO₃)₃.

VWZ / s	<i>c</i> (BD) / mol L ⁻¹	<i>c</i> (BN) / mol L ⁻¹	<i>c</i> (IB) / mol L ⁻¹	<i>X</i> / %	<i>Y</i> (BN) / %	<i>Y</i> (IB) / %
0	0,068	0,000	0,000	0	0	0
70	0,048	0,002	0,002	29	2	3
90	0,048	0,003	0,002	29	4	3
120	0,047	0,002	0,002	31	3	3

320 °C, 34 MPa, 5 mmol L⁻¹ Mn(NO₃)₂.

VWZ / s	<i>c</i> (BD) / mol L ⁻¹	<i>c</i> (BN) / mol L ⁻¹	<i>c</i> (IB) / mol L ⁻¹	<i>X</i> / %	<i>Y</i> (BN) / %	<i>Y</i> (IB) / %
0	0,070	0,000	0,000	0	0	0
15	0,065	0,004	0,001	7	5	1
30	0,059	0,007	0,003	16	10	5
50	0,056	0,008	0,004	19	12	5
70	0,056	0,009	0,004	19	12	5
90	0,049	0,012	0,004	30	17	6
120	0,042	0,018	0,006	39	25	9

320 °C, 34 MPa, 5 mmol L⁻¹ Cu(NO₃)₂.

VWZ / s	<i>c</i> (BD) / mol L ⁻¹	<i>c</i> (BN) / mol L ⁻¹	<i>c</i> (IB) / mol L ⁻¹	<i>X</i> / %	<i>Y</i> (BN) / %	<i>Y</i> (IB) / %
0	0,058	0,000	0,000	0	0	0
15	0,049	0,002	0,001	15	4	2
30	0,043	0,004	0,002	26	7	3
50	0,041	0,001	0,002	30	1	3
90	0,044	0,002	0,002	25	3	3
120	0,043	0,002	0,002	26	3	3

450 °C, 34 MPa.

VWZ / s	<i>c</i> (BD) / mol L ⁻¹	<i>c</i> (BN) / mol L ⁻¹	<i>c</i> (IB) / mol L ⁻¹	<i>X</i> / %	<i>Y</i> (BN) / %	<i>Y</i> (IB) / %
0	0,058	0,000	0,000	0	0	0
210	0,049	0,020	0,020	15	34	34
300	0,010	0,033	0,030	82	57	53
510	0,010	0,032	0,031	83	55	54

500 °C, 34 MPa.

VWZ / s	<i>c</i> (BD) / mol L ⁻¹	<i>c</i> (BN) / mol L ⁻¹	<i>c</i> (IB) / mol L ⁻¹	<i>X</i> / %	<i>Y</i> (BN) / %	<i>Y</i> (IB) / %
0	0,058	0,000	0,000	0	0	0
210	0,066	0,008	0,001	5	12	1
300	0,065	0,009	0,001	6	13	2
510	0,007	0,022	0,003	87	37	5

550 °C, 34 MPa.

VWZ / s	<i>c</i> (BD) / mol L ⁻¹	<i>c</i> (BN) / mol L ⁻¹	<i>c</i> (IB) / mol L ⁻¹	<i>X</i> / %	<i>Y</i> (BN) / %	<i>Y</i> (IB) / %
0	0,058	0,000	0,000	0	0	0
210	0,021	0,010	0,000	63	18	0
300	0,014	0,006	0,000	75	10	0
510	0,008	0,004	0,000	86	7	0

320 °C, 34 MPa, fermentativ synthetisiertes *rac-meso*-2,3-Butandiol.

VWZ / s	<i>c</i> (BD) / mol L ⁻¹	<i>c</i> (BN) / mol L ⁻¹	<i>c</i> (IB) / mol L ⁻¹	<i>X</i> / %	<i>Y</i> (BN) / %	<i>Y</i> (IB) / %
0	0,065	0,000	0,000	0	0	0
30	0,063	0,001	0,000	3	2	0
90	0,062	0,001	0,000	5	2	0
120	0,060	0,002	0,000	8	3	0

320 °C, 34 MPa, fermentativ synthetisiertes *rac-meso*-2,3-Butandiol, 800 ppm (g g⁻¹) ZnSO₄.

VWZ / s	<i>c</i> (BD) / mol L ⁻¹	<i>c</i> (BN) / mol L ⁻¹	<i>c</i> (IB) / mol L ⁻¹	<i>X</i> / %	<i>Y</i> (BN) / %	<i>Y</i> (IB) / %
0	0,065	0,000	0,000	0	0	0
30	0,014	0,023	0,007	73	44	13
90	0,004	0,026	0,008	92	49	15
120	0,003	0,027	0,008	95	53	16

320 °C, 34 MPa, fermentativ synthetisiertes *rac-meso*-2,3-Butandiol, 800 ppm (g g⁻¹) Al₂(SO₄)₃.

VWZ / s	<i>c</i> (BD) / mol L ⁻¹	<i>c</i> (BN) / mol L ⁻¹	<i>c</i> (IB) / mol L ⁻¹	<i>X</i> / %	<i>Y</i> (BN) / %	<i>Y</i> (IB) / %
0	0,065	0,000	0,000	0	0	0
30	0,007	0,030	0,010	87	58	18
90	0,000	0,031	0,010	100	59	19
120	0,000	0,032	0,010	100	60	19

320 °C, 34 MPa, fermentativ synthetisiertes *rac-meso*-2,3-Butandiol, 800 ppm (g g⁻¹) Ce(SO₄)₂.

VWZ / s	<i>c</i> (BD) / mol L ⁻¹	<i>c</i> (BN) / mol L ⁻¹	<i>c</i> (IB) / mol L ⁻¹	<i>X</i> / %	<i>Y</i> (BN) / %	<i>Y</i> (IB) / %
0	0,065	0,000	0,000	0	0	0
30	0,000	0,024	0,007	100	52	15
90	0,000	0,022	0,006	100	46	13
120	0,007	0,025	0,007	85	53	14

350 °C, 25 MPa, H-BEA-25 Zeolith.

VWZ / s	<i>c</i> (BD) / mol L ⁻¹	<i>c</i> (BN) / mol L ⁻¹	<i>c</i> (IB) / mol L ⁻¹	<i>X</i> / %	<i>Y</i> (BN) / %	<i>Y</i> (IB) / %
0	0,065	0,000	0,000	0	0	0
30	0,000	0,111	0,008	100	81	6

350 °C, 25 MPa, Zeolith H-MFI 27.

VWZ / s	<i>c</i> (BD) / mol L ⁻¹	<i>c</i> (BN) / mol L ⁻¹	<i>c</i> (IB) / mol L ⁻¹	<i>X</i> / %	<i>Y</i> (BN) / %	<i>Y</i> (IB) / %
0	0,054	0,000	0,000	0	0	0
30	0,000	0,024	0,007	100	45	13

350 °C, 25 MPa, Nb₂O₅.

VWZ / s	<i>c</i> (BD) / mol L ⁻¹	<i>c</i> (BN) / mol L ⁻¹	<i>c</i> (IB) / mol L ⁻¹	<i>X</i> / %	<i>Y</i> (BN) / %	<i>Y</i> (IB) / %
0	0,060	0,000	0,000	0	0	0
30	0,017	0,032	0,007	71	54	12

Ergebnisse zur Dehydratisierung von 2-Methyl-1,3-Propandiol

300 °C, 34 MPa, 400 ppm (g g⁻¹) ZnSO₄.

VWZ / s	<i>c</i> (MPD) / mol L ⁻¹	<i>c</i> (IB) / mol L ⁻¹	<i>c</i> (<i>n</i> - BN) / mol L ⁻¹	<i>X</i> / %	<i>Y</i> (IB) / %	<i>Y</i> (<i>n</i> -BN) / %
0	0,055	0,0000	0,0000	0,055	0,00	0,00
15	0,055	0,0000	0,0000	0,055	0,00	0,00
45	0,055	0,0001	0,0000	0,055	0,13	0,00
60	0,054	0,0002	0,0000	0,054	0,45	0,00
120	0,054	0,0003	0,0000	0,054	0,63	0,00

150	0,055	0,0005	0,0000	0,055	0,83	0,00
180	0,055	0,0007	0,0000	0,055	1,36	0,00

320 °C, 34 MPa, 400 ppm (g g⁻¹) ZnSO₄.

VWZ / s	<i>c</i> (MPD) / mol L ⁻¹	<i>c</i> (IB) / mol L ⁻¹	<i>c</i> (<i>n</i> -BN) / mol L ⁻¹	<i>X</i> / %	<i>Y</i> (IB) / %	<i>Y</i> (<i>n</i> -BN) / %
0	0,055	0,000	0,000	0	0	0
15	0,054	0,000	0,000	1	0	0
30	0,054	0,000	0,000	3	1	0
45	0,053	0,001	0,000	4	1	0
60	0,053	0,001	0,000	5	2	0
90	0,052	0,002	0,000	6	3	0
120	0,051	0,003	0,000	8	5	0
150	0,051	0,003	0,000	8	6	0
180	0,050	0,004	0,000	10	7	0

340 °C, 34 MPa, 400 ppm (g g⁻¹) ZnSO₄.

VWZ / s	<i>c</i> (MPD) / mol L ⁻¹	<i>c</i> (IB) / mol L ⁻¹	<i>c</i> (<i>n</i> -BN) / mol L ⁻¹	<i>X</i> / %	<i>Y</i> (IB) / %	<i>Y</i> (<i>n</i> -BN) / %
0	0,055	0,000	0,000	0	0	0
15	0,052	0,001	0,000	4	1	0
30	0,052	0,001	0,000	7	2	0
45	0,049	0,002	0,000	11	4	0
60	0,047	0,004	0,000	14	7	0
90	0,045	0,005	0,000	19	9	0
120	0,039	0,009	0,001	29	16	2
150	0,040	0,008	0,002	28	15	3
170	0,038	0,008	0,001	32	14	2

360 °C, 34 MPa, 400 ppm (g g⁻¹) ZnSO₄.

VWZ / s	<i>c</i> (MPD) / mol L ⁻¹	<i>c</i> (IB) / mol L ⁻¹	<i>c</i> (<i>n</i> -BN) / mol L ⁻¹	<i>X</i> / %	<i>Y</i> (IB) / %	<i>Y</i> (<i>n</i> -BN) / %
0	0,055	0,000	0,000	0	0	0
15	0,050	0,002	0,000	9	3	0
30	0,043	0,006	0,000	21	10	1
45	0,039	0,009	0,001	30	15	2
60	0,035	0,012	0,002	37	23	4
90	0,031	0,014	0,003	44	26	5
120	0,024	0,019	0,004	56	34	8

150	0,022	0,021	0,005	59	39	10
170	0,020	0,023	0,006	63	42	11

380 °C, 34 MPa, 400 ppm (g g⁻¹) ZnSO₄.

VWZ / s	<i>c</i> (MPD) / mol L ⁻¹	<i>c</i> (IB) / mol L ⁻¹	<i>c</i> (<i>n</i> -BN) / mol L ⁻¹	<i>X</i> / %	<i>Y</i> (IB) / %	<i>Y</i> (<i>n</i> -BN) / %
0	0,056 €	0,000 €	0,000 €	0	0	0
15	0,045 €	0,006 €	0,000 €	20	11	1
30	0,033 €	0,016 €	0,000 €	42	28	1
45	0,024 €	0,022 €	0,006 €	57	39	11
60	0,020 €	0,022 €	0,006 €	64	39	11
90	0,015 €	0,024 €	0,007 €	74	42	12
120	0,012 €	0,031 €	0,010 €	79	56	17
150	0,010 €	0,031 €	0,010 €	83	55	17

400 °C, 34 MPa, 400 ppm (g g⁻¹) ZnSO₄.

VWZ / s	<i>c</i> (MPD) / mol L ⁻¹	<i>c</i> (IB) / mol L ⁻¹	<i>c</i> (<i>n</i> -BN) / mol L ⁻¹	<i>X</i> / %	<i>Y</i> (IB) / %	<i>Y</i> (<i>n</i> -BN) / %
0	0,056	0,000	0,000	0	0	0
15	0,033	0,012	0,002	41	22	4
30	0,014	0,027	0,000	75	49	1
45	0,009	0,025	0,008	84	46	15
60	0,007	0,032	0,011	87	57	19
90	0,004	0,033	0,011	93	60	20
120	0,004	0,034	0,011	92	61	21

420 °C, 34 MPa, 400 ppm (g g⁻¹) ZnSO₄.

VWZ / s	<i>c</i> (MPD) / mol L ⁻¹	<i>c</i> (IB) / mol L ⁻¹	<i>c</i> (<i>n</i> -BN) / mol L ⁻¹	<i>X</i> / %	<i>Y</i> (IB) / %	<i>Y</i> (<i>n</i> -BN) / %
0	0,055	0,000	0,000	0	0	0
15	0,020	0,025	0,007	64	44	12
30	0,011	0,013	0,009	81	24	17
45	0,013	0,016	0,009	76	30	16
60	0,014	0,017	0,008	76	31	15

380 °C, 34 MPa, 800 ppm (g g⁻¹) FeSO₄.

VWZ / s	<i>c</i> (MPD) / mol L ⁻¹	<i>c</i> (IB) / mol L ⁻¹	<i>c</i> (<i>n</i> - BN) / mol L ⁻¹	<i>X</i> / %	<i>Y</i> (IB) / %	<i>Y</i> (<i>n</i> -BN) / %
0	0,061	0,000	0,000	0	0	0
15	0,037	0,000	0,001	38	0	1
30	0,029	0,018	0,003	52	30	4
45	0,016	0,013	0,002	73	21	3
60	0,009	0,010	0,001	85	17	2
90	0,008	0,010	0,002	87	17	3
120	0,005	0,033	0,005	92	54	9

380 °C, 34 MPa, 800 ppm (g g⁻¹) CuSO₄.

VWZ / s	<i>c</i> (MPD) / mol L ⁻¹	<i>c</i> (IB) / mol L ⁻¹	<i>c</i> (<i>n</i> - BN) / mol L ⁻¹	<i>X</i> / %	<i>Y</i> (IB) / %	<i>Y</i> (<i>n</i> -BN) / %
0	0,000	0,000	0,000	0	0	0
15	0,041	0,000	0,000	33	0	1
30	0,034	0,019	0,003	45	31	5
45	0,010	0,037	0,011	84	60	17
60	0,006	0,039	0,012	90	64	19
90	0,009	0,039	0,012	86	63	19
120	0,006	0,040	0,012	90	64	19

380 °C, 34 MPa, 800 ppm (g g⁻¹) NiSO₄.

VWZ / s	<i>c</i> (MPD) / mol L ⁻¹	<i>c</i> (IB) / mol L ⁻¹	<i>c</i> (<i>n</i> - BN) / mol L ⁻¹	<i>X</i> / %	<i>Y</i> (IB) / %	<i>Y</i> (<i>n</i> -BN) / %
0	0,069	0,000	0,000	0	0	0
15	0,041	0,000	0,002	41	0	3
30	0,020	0,033	0,009	70	48	13
45	0,010	0,039	0,012	85	57	17
60	0,007	0,044	0,014	89	64	20
90	0,006	0,044	0,014	91	64	21
120	0,005	0,040	0,007	93	58	11

380 °C, 34 MPa, 800 ppm (g g⁻¹) MnSO₄.

VWZ / s	<i>c</i> (MPD) / mol L ⁻¹	<i>c</i> (IB) / mol L ⁻¹	<i>c</i> (<i>n</i> - BN) / mol L ⁻¹	<i>X</i> / %	<i>Y</i> (IB) / %	<i>Y</i> (<i>n</i> -BN) / %
0	0,060	0,000	0,000	0	0	0
15	0,048	0,000	0,000	20	0	0
30	0,040	0,010	0,001	34	17	1
45	0,028	0,016	0,002	54	26	3
60	0,018	0,021	0,005	69	36	8
90	0,018	0,019	0,004	69	32	6
120	0,013	0,040	0,008	78	66	13

380 °C, 34 MPa, 5 mmol L⁻¹ Zn(CH₃COO)₂.

VWZ / s	<i>c</i> (MPD) / mol L ⁻¹	<i>c</i> (IB) / mol L ⁻¹	<i>c</i> (<i>n</i> - BN) / mol L ⁻¹	<i>X</i> / %	<i>Y</i> (IB) / %	<i>Y</i> (<i>n</i> -BN) / %
0	0,060	0,000	0,000	0	0	0
15	0,060	0,000	0,000	1	1	0
30	0,060	0,000	0,000	1	0	0
45	0,058	0,001	0,000	3	2	0
60	0,057	0,002	0,000	5	3	0
90	0,059	0,001	0,000	2	2	0
120	0,058	0,002	0,000	4	3	0

380 °C, 34 MPa, 5 mmol L⁻¹ Zn(NO₃)₂.

VWZ / s	<i>c</i> (MPD) / mol L ⁻¹	<i>c</i> (IB) / mol L ⁻¹	<i>c</i> (<i>n</i> - BN) / mol L ⁻¹	<i>X</i> / %	<i>Y</i> (IB) / %	<i>Y</i> (<i>n</i> -BN) / %
0	0,063	0,000	0,000	0	0	0
15	0,056	0,000	0,000	11	0	0
30	0,054	0,000	0,000	14	0	0
45	0,054	0,000	0,000	14	0	0
60	0,053	0,001	0,000	15	2	0
90	0,054	0,000	0,000	14	0	0
120	0,054	0,001	0,000	15	2	0

380 °C, 34 MPa, 10 mmol L⁻¹ H₃PO₄.

VWZ / s	<i>c</i> (MPD) / mol L ⁻¹	<i>c</i> (IB) / mol L ⁻¹	<i>c</i> (<i>n</i> - BN) / mol L ⁻¹	<i>X</i> / %	<i>Y</i> (IB) / %	<i>Y</i> (<i>n</i> -BN) / %
0	0,000	0,000	0,000	0	0	0
15	0,056	0,001	0,000	1	2	0
30	0,051	0,007	0,000	10	13	0
45	0,047	0,013	0,001	18	22	2
60	0,043	0,019	0,003	25	34	6
90	0,042	0,021	0,004	26	36	7

380 °C, 34 MPa, 5 mmol L⁻¹ (800 ppm (g g⁻¹)) ZnSO₄.

VWZ / s	<i>c</i> (MPD) / mol L ⁻¹	<i>c</i> (IB) / mol L ⁻¹	<i>c</i> (<i>n</i> - BN) / mol L ⁻¹	<i>X</i> / %	<i>Y</i> (IB) / %	<i>Y</i> (<i>n</i> -BN) / %
0	0,000	0,000	0,000	0	0	0
15	0,020	0,025	0,001	64	45	2
30	0,013	0,017	0,000	76	30	1
45	0,011	0,013	0,008	80	24	14
60	0,013	0,016	0,008	76	30	15
90	0,014	0,017	0,011	75	31	20
120	0,007	0,032	0,011	88	58	21

380 °C, 34 MPa, 5 % (g g⁻¹) CH₃COOH.

VWZ / s	<i>c</i> (MPD) / mol L ⁻¹	<i>c</i> (IB) / mol L ⁻¹	<i>c</i> (<i>n</i> - BN) / mol L ⁻¹	<i>X</i> / %	<i>Y</i> (IB) / %	<i>Y</i> (<i>n</i> -BN) / %
0	0,000	0,000	0,000	0	0	0
30	0,013	0,017	0,000	76	30	1
45	0,011	0,013	0,002	80	24	4
60	0,013	0,016	0,003	76	30	6
90	0,014	0,017	0,005	75	31	9
120	0,022	0,019	0,007	60	34	12

380 °C, 34 MPa, 400 ppm (g g⁻¹) ZnSO₄, 5 % (g g⁻¹) 2-Methyl-1,3-Propandiol.

VWZ / s	<i>c</i> (MPD) / mol L ⁻¹	<i>c</i> (IB) / mol L ⁻¹	<i>c</i> (<i>n</i> - BN) / mol L ⁻¹	<i>X</i> / %	<i>Y</i> (IB) / %	<i>Y</i> (<i>n</i> -BN) / %
0	0,000	0,000	0,000	0	0	0
15	0,384	0,025	0,012	22	5	2

30	0,252	0,017	0,000	49	3	0
45	0,211	0,013	0,023	57	3	5
60	0,163	0,016	0,034	67	3	7
90	0,113	0,017	0,057	77	3	12
120	0,065	0,158	0,047	87	32	10

380 °C, 34 MPa, 400 ppm (g g⁻¹) ZnSO₄, 10 % (g g⁻¹) 2-Methyl-1,3-Propandiol.

VWZ / s	<i>c</i> (MPD) / mol L ⁻¹	<i>c</i> (IB) / mol L ⁻¹	<i>c</i> (<i>n</i> - BN) / mol L ⁻¹	<i>X</i> / %	<i>Y</i> (IB) / %	<i>Y</i> (<i>n</i> -BN) / %
0	0,000	0,000	0,000	0	0	0
15	0,858	0,025	0,041	20	2	4
30	0,450	0,017	0,095	58	2	9
45	0,339	0,013	0,107	68	1	10
60	0,284	0,016	0,109	74	2	10
90	0,243	0,017	0,123	77	2	11
120	0,201	0,288	0,130	81	27	12

380 °C, 34 MPa, 400 ppm (g g⁻¹) ZnSO₄, 20 % (g g⁻¹) 2-Methyl-1,3-Propandiol.

VWZ / s	<i>c</i> (MPD) / mol L ⁻¹	<i>c</i> (IB) / mol L ⁻¹	<i>c</i> (<i>n</i> - BN) / mol L ⁻¹	<i>X</i> / %	<i>Y</i> (IB) / %	<i>Y</i> (<i>n</i> -BN) / %
0	0,000	0,000	0,000	0	0	0
15	1,827	0,025	0,041	11	1	2
30	0,989	0,017	0,095	52	1	5
45	0,932	0,013	0,107	55	1	5
60	0,802	0,016	0,109	61	1	5
90	0,669	0,017	0,123	68	1	6
120	0,604	0,175	0,130	71	8	6

Ergebnisse zur Dehydratisierung von 1,2,4-Butantriol

300 °C, 34 MPa.

VWZ / s	<i>c</i> (BT) / mol L ⁻¹	<i>c</i> (3-HO- THF) / mol L ⁻¹	<i>c</i> (2-HO- THF) / mol L ⁻¹	<i>X</i> / %	<i>Y</i> (3-HO- THF) / %	<i>Y</i> (2-HO- THF) / %
0	0,042	0,000	0,000	0	0	0
15	0,041	0,000	0,000	2	0	0
30	0,041	0,000	0,000	1	0	0

50	0,041	0,000	0,000	2	1	0
70	0,040	0,001	0,000	4	2	1
90	0,039	0,001	0,000	6	3	1
120	0,035	0,004	0,001	16	10	2

320 °C, 34 MPa.

VWZ / s	<i>c</i> (BT) / mol L ⁻¹	<i>c</i> (3-HO- THF) / mol L ⁻¹	<i>c</i> (2-HO- THF) / mol L ⁻¹	<i>X</i> / %	<i>Y</i> (3-HO- THF) /%	<i>Y</i> (2-HO- THF) / %
0	0,042	0,000	0,000	0	0	0
15	0,040	0,000	0,000	3	0	0
30	0,041	0,000	0,000	2	0	0
50	0,040	0,000	0,000	4	0	2
70	0,039	0,002	0,001	7	4	13
90	0,038	0,002	0,001	10	6	20
120	0,035	0,005	0,002	16	11	39

340 °C, 34 MPa.

VWZ / s	<i>c</i> (BT) / mol L ⁻¹	<i>c</i> (3-HO- THF) / mol L ⁻¹	<i>c</i> (2-HO- THF) / mol L ⁻¹	<i>X</i> / %	<i>Y</i> (3-HO- THF) /%	<i>Y</i> (2-HO- THF) / %
0	0,042	0,000	0,000	0	0	0
15	0,039	0,000	0,000	8	0	0
30	0,038	0,000	0,000	12	0	0
50	0,037	0,000	0,000	13	1	10
70	0,036	0,001	0,000	15	2	23
90	0,035	0,001	0,001	18	3	30
120	0,033	0,003	0,001	22	6	62

360 °C, 34 MPa.

VWZ / s	<i>c</i> (BT) / mol L ⁻¹	<i>c</i> (3-HO- THF) / mol L ⁻¹	<i>c</i> (2-HO- THF) / mol L ⁻¹	<i>X</i> / %	<i>Y</i> (3-HO- THF) /%	<i>Y</i> (2-HO- THF) / %
0	0,042	0,000	0,000	0	0	0
15	0,039	0,000	0,000	9	0	0
30	0,037	0,000	0,000	13	0	0
50	0,037	0,000	0,000	14	1	7
70	0,036	0,001	0,000	15	1	13
90	0,035	0,001	0,001	17	2	23
120	0,034	0,002	0,001	21	4	41

400 °C, 34 MPa.

VWZ / s	<i>c</i> (BT) / mol L ⁻¹	<i>c</i> (3-HO- THF) / mol L ⁻¹	<i>c</i> (2-HO- THF) / mol L ⁻¹	<i>X</i> / %	<i>Y</i> (3-HO- THF) / %	<i>Y</i> (2-HO- THF) / %
0	0,044	0,000	0,000	0	0	0
15	0,040	0,000	$5,67 \cdot 10^{-5}$	11	0	0
30	0,040	$5,67 \cdot 10^{-5}$	$5,67 \cdot 10^{-5}$	9	0	0
50	0,040	$1,59 \cdot 10^{-4}$	$1,59 \cdot 10^{-4}$	9	1	7
70	0,040	$4,09 \cdot 10^{-4}$	$3,29 \cdot 10^{-4}$	10	1	13
90	0,039	$6,92 \cdot 10^{-4}$	$5,05 \cdot 10^{-4}$	12	2	23
120	0,037	$1,26 \cdot 10^{-3}$	$9,42 \cdot 10^{-4}$	15	4	41

340 °C, 34 MPa, 800 ppm (g g⁻¹) ZnSO₄.

VWZ / s	<i>c</i> (BT) / mol L ⁻¹	<i>c</i> (3-HO- THF) / mol L ⁻¹	<i>c</i> (2-HO- THF) / mol L ⁻¹	<i>X</i> / %	<i>Y</i> (3-HO- THF) / %	<i>Y</i> (2-HO- THF) / %
0	0,043	0,000	0,000	0	0	0
15	0,026	0,012	0,006	40	28	13
30	0,021	0,016	0,007	51	38	17
50	0,015	0,020	0,010	65	46	23
70	0,009	0,022	0,014	80	50	32
90	0,008	0,022	0,015	82	51	34

340 °C, 34 MPa, 800 ppm (g g⁻¹) NiSO₄.

VWZ / s	<i>c</i> (BT) / mol L ⁻¹	<i>c</i> (3-HO- THF) / mol L ⁻¹	<i>c</i> (2-HO- THF) / mol L ⁻¹	<i>X</i> / %	<i>Y</i> (3-HO- THF) / %	<i>Y</i> (2-HO- THF) / %
0	0,045	0,000	0,000	0	0	0
15	0,022	0,012	0,008	51	27	17
30	0,007	0,016	0,017	85	37	37
50	0,015	0,014	0,012	67	32	28
70	0,004	0,021	0,018	91	48	41
90	0,003	0,021	0,019	92	47	43
120	0,003	0,019	0,020	94	43	45

340 °C, 34 MPa, 800 ppm (g g⁻¹) CuSO₄.

VWZ / s	<i>c</i> (BT) / mol L ⁻¹	<i>c</i> (3-HO- THF) / mol L ⁻¹	<i>c</i> (2-HO- THF) / mol L ⁻¹	<i>X</i> / %	<i>Y</i> (3-HO- THF) / %	<i>Y</i> (2-HO- THF) / %
0	0,041	0,000	0,000	0	0	0
15	0,011	0,021	0,011	73	51	27
30	0,003	0,019	0,018	93	48	44
50	0,001	0,014	0,022	98	35	53
70	0,001	0,011	0,023	99	28	56
90	0,000	0,010	0,023	99	24	56
120	0,000	0,011	0,022	99	27	54

340 °C, 34 MPa, 800 ppm (g g⁻¹) MnSO₄.

VWZ / s	<i>c</i> (BT) / mol L ⁻¹	<i>c</i> (3-HO- THF) / mol L ⁻¹	<i>c</i> (2-HO- THF) / mol L ⁻¹	<i>X</i> / %	<i>Y</i> (3-HO- THF) / %	<i>Y</i> (2-HO- THF) / %
0	0,045	0,000	0,000	0	0	0
15	0,033	0,007	0,004	27	16	8
30	0,015	0,019	0,011	66	43	25
50	0,027	0,013	0,006	41	30	13
70	0,011	0,021	0,014	77	47	30
90	0,009	0,022	0,014	80	48	32
120	0,008	0,022	0,015	82	49	32

340 °C, 34 MPa, 800 ppm (g g⁻¹) Ce(SO₄)₂.

VWZ / s	<i>c</i> (BT) / mol L ⁻¹	<i>c</i> (3-HO- THF) / mol L ⁻¹	<i>c</i> (2-HO- THF) / mol L ⁻¹	<i>X</i> / %	<i>Y</i> (3-HO- THF) / %	<i>Y</i> (2-HO- THF) / %
0	0,048	0,000	0,000	0	0	0
15	0,011	0,022	0,014	78	45	29
20	0,011	0,025	0,011	74	57	25
25	0,017	0,021	0,008	61	47	19
30	0,005	0,020	0,020	90	41	40
40	0,004	0,026	0,017	91	58	39
50	0,003	0,023	0,018	93	47	38
60	0,001	0,019	0,022	97	44	50
70	0,004	0,023	0,017	91	47	35

340 °C, 34 MPa, 200 ppm (g g⁻¹) Fe₂(SO₄)₃, 5 % (g g⁻¹) AcOH.

VWZ / s	<i>c</i> (BT) / mol L ⁻¹	<i>c</i> (3-HO- THF) / mol L ⁻¹	<i>c</i> (2-HO- THF) / mol L ⁻¹	<i>X</i> / %	<i>Y</i> (3-HO- THF) / %	<i>Y</i> (2-HO- THF) / %
0	0,045	0,000	0,000	0	0	0
15	0,018	0,018	0,007	60	40	16
30	0,009	0,023	0,011	79	51	25
50	0,004	0,023	0,016	91	51	36
70	0,004	0,022	0,017	92	49	38
90	0,006	0,023	0,018	87	50	40
120	0,003	0,020	0,018	93	44	40

340 °C, 34 MPa, 400 ppm (g g⁻¹) Fe₂(SO₄)₃, 5 % (g g⁻¹) AcOH.

VWZ / s	<i>c</i> (BT) / mol L ⁻¹	<i>c</i> (3-HO- THF) / mol L ⁻¹	<i>c</i> (2-HO- THF) / mol L ⁻¹	<i>X</i> / %	<i>Y</i> (3-HO- THF) / %	<i>Y</i> (2-HO- THF) / %
0	0,048	0,000	0,000	0	0	0
15	0,009	0,026	0,011	82	55	24
20	0,003	0,023	0,014	95	44	28
25	0,009	0,027	0,011	83	52	21
30	0,001	0,022	0,020	98	46	41
40	0,002	0,021	0,017	96	42	32
50	0,013	0,021	0,020	73	44	42
60	0,001	0,016	0,020	99	31	39
120	0,000	0,013	0,023	99	28	47

340 °C, 34 MPa, 800 ppm (g g⁻¹) Fe₂(SO₄)₃, 5 % (g g⁻¹) AcOH.

VWZ / s	<i>c</i> (BT) / mol L ⁻¹	<i>c</i> (3-HO- THF) / mol L ⁻¹	<i>c</i> (2-HO- THF) / mol L ⁻¹	<i>X</i> / %	<i>Y</i> (3-HO- THF) / %	<i>Y</i> (2-HO- THF) / %
0	0,050	0,000	0,000	0	0	0
15	0,001	0,026	0,018	98	51	36
20	0,002	0,029	0,018	95	66	42
25	0,002	0,026	0,021	96	59	47
30	0,003	0,022	0,013	94	44	25
40	0,001	0,019	0,024	97	44	56
50	0,002	0,010	0,022	96	19	43
60	0,000	0,010	0,022	100	21	45
70	0,000	0,010	0,021	100	20	42
90	0,000	0,005	0,020	100	10	41
120	0,000	0,005	0,020	100	10	39

340 °C, 34 MPa, 200 ppm (g g⁻¹) Al₂(SO₄)₃, 5 % (g g⁻¹) AcOH.

VWZ / s	<i>c</i> (BT) / mol L ⁻¹	<i>c</i> (3-HO- THF) / mol L ⁻¹	<i>c</i> (2-HO- THF) / mol L ⁻¹	<i>X</i> / %	<i>Y</i> (3-HO- THF) /%	<i>Y</i> (2-HO- THF) / %
0	0,044	0,000	0,000	0	0	0
15	0,028	0,012	0,004	36	28	9
30	0,013	0,023	0,009	70	53	20
50	0,005	0,025	0,014	88	57	33
70	0,003	0,023	0,017	93	53	39
90	0,002	0,022	0,018	94	51	42
120	0,002	0,021	0,019	96	48	45

340 °C, 34 MPa, 400 ppm (g g⁻¹) Al₂(SO₄)₃, 5 % (g g⁻¹) AcOH.

VWZ / s	<i>c</i> (BT) / mol L ⁻¹	<i>c</i> (3-HO- THF) / mol L ⁻¹	<i>c</i> (2-HO- THF) / mol L ⁻¹	<i>X</i> / %	<i>Y</i> (3-HO- THF) /%	<i>Y</i> (2-HO- THF) / %
0	0,052	0,000	0,000	0	0	0
15	0,009	0,026	0,013	81	52	25
30	0,003	0,022	0,020	93	45	40
50	0,003	0,021	0,022	94	43	45
70	0,002	0,021	0,022	95	43	44
90	0,003	0,024	0,019	94	48	39
120	0,002	0,020	0,022	97	41	45

340 °C, 34 MPa, 800 ppm (g g⁻¹) Al₂(SO₄)₃, 5 % (g g⁻¹) AcOH.

VWZ / s	<i>c</i> (BT) / mol L ⁻¹	<i>c</i> (3-HO- THF) / mol L ⁻¹	<i>c</i> (2-HO- THF) / mol L ⁻¹	<i>X</i> / %	<i>Y</i> (3-HO- THF) /%	<i>Y</i> (2-HO- THF) / %
0	0,045	0,000	0,000	0	0	0
15	0,014	0,023	0,008	69	51	17
30	0,027	0,012	0,004	40	28	8
50	0,006	0,026	0,013	87	58	28
70	0,009	0,024	0,011	79	54	24
90	0,002	0,015	0,023	95	34	51
120	0,000	0,008	0,023	100	19	51

340 °C, 34 MPa, 200 ppm (g g⁻¹) ZnSO₄.

VWZ / s	<i>c</i> (BT) / mol L ⁻¹	<i>c</i> (3-HO- THF) / mol L ⁻¹	<i>c</i> (2-HO- THF) / mol L ⁻¹	<i>X</i> / %	<i>Y</i> (3-HO- THF) / %	<i>Y</i> (2-HO- THF) / %
0	0,074	0,000	0,000	0	0	0
15	0,035	0,009	0,004	52	12	5
30	0,031	0,012	0,006	58	16	8
50	0,019	0,013	0,006	75	17	7
70	0,016	0,015	0,006	79	20	9
90	0,014	0,016	0,007	81	21	10
120	0,012	0,016	0,008	83	22	11

340 °C, 34 MPa, 400 ppm (g g⁻¹) ZnSO₄.

VWZ / s	<i>c</i> (BT) / mol L ⁻¹	<i>c</i> (3-HO- THF) / mol L ⁻¹	<i>c</i> (2-HO- THF) / mol L ⁻¹	<i>X</i> / %	<i>Y</i> (3-HO- THF) / %	<i>Y</i> (2-HO- THF) / %
0	0,050	0,000	0,000	0	0	0
15	0,033	0,012	0,006	34	24	12
30	0,020	0,021	0,010	59	42	21
50	0,021	0,021	0,010	58	43	19
70	0,017	0,023	0,011	66	47	22
90	0,014	0,025	0,013	72	50	26
120	0,010	0,026	0,015	80	52	30

340 °C, 34 MPa, 1600 ppm (g g⁻¹) ZnSO₄.

VWZ / s	<i>c</i> (BT) / mol L ⁻¹	<i>c</i> (3-HO- THF) / mol L ⁻¹	<i>c</i> (2-HO- THF) / mol L ⁻¹	<i>X</i> / %	<i>Y</i> (3-HO- THF) / %	<i>Y</i> (2-HO- THF) / %
0	0,050	0,000	0,000	0	0	0
15	0,033	0,012	0,006	34	43	22
30	0,020	0,021	0,010	59	41	18
50	0,021	0,021	0,010	58	51	28
70	0,017	0,023	0,011	66	52	33
90	0,014	0,025	0,013	72	52	36
120	0,010	0,026	0,015	80	51	38

340 °C, 34 MPa, 5 mmol L⁻¹ Zn(NO₃)₂.

VWZ / s	<i>c</i> (BT) / mol L ⁻¹	<i>c</i> (3-HO- THF) / mol L ⁻¹	<i>c</i> (2-HO- THF) / mol L ⁻¹	<i>X</i> / %	<i>Y</i> (3-HO- THF) /%	<i>Y</i> (2-HO- THF) / %
0	0,046	0,000	0,000	0	0	0
15	0,031	0,005	0,001	31	12	3
30	0,023	0,011	0,003	48	24	6
50	0,019	0,013	0,003	58	29	8
70	0,020	0,012	0,003	56	27	7
90	0,021	0,012	0,003	54	26	7
120	0,024	0,009	0,003	47	21	6

340 °C, 34 MPa, 5 mmol L⁻¹ Zn(CH₃COO)₂.

VWZ / s	<i>c</i> (BT) / mol L ⁻¹	<i>c</i> (3-HO- THF) / mol L ⁻¹	<i>c</i> (2-HO- THF) / mol L ⁻¹	<i>X</i> / %	<i>Y</i> (3-HO- THF) /%	<i>Y</i> (2-HO- THF) / %
0	0,043	0,000	0,000	0	0	0
15	0,041	0,001	0,001	4	2	1
30	0,041	0,001	0,001	5	3	2
50	0,038	0,003	0,001	11	6	3
70	0,037	0,008	0,002	14	19	4
90	0,035	0,006	0,002	19	14	5
120	0,032	0,007	0,003	24	17	7

340 °C, 34 MPa, 5 mmol L⁻¹ Ni(CH₃COO)₂.

VWZ / s	<i>c</i> (BT) / mol L ⁻¹	<i>c</i> (3-HO- THF) / mol L ⁻¹	<i>c</i> (2-HO- THF) / mol L ⁻¹	<i>X</i> / %	<i>Y</i> (3-HO- THF) /%	<i>Y</i> (2-HO- THF) / %
0	0,040	0,000	0,000	0	0	0
15	0,030	0,001	0,001	25	2	2
30	0,027	0,001	0,001	33	3	4
50	0,029	0,002	0,001	29	6	4
70	0,023	0,003	0,002	42	7	5
90	0,021	0,003	0,002	47	8	5
120	0,034	0,005	0,002	17	12	5

340 °C, 34 MPa, 5 mmol L⁻¹ Ni(NO₃)₂.

VWZ / s	<i>c</i> (BT) / mol L ⁻¹	<i>c</i> (3-HO- THF) / mol L ⁻¹	<i>c</i> (2-HO- THF) / mol L ⁻¹	<i>X</i> / %	<i>Y</i> (3-HO- THF) / %	<i>Y</i> (2-HO- THF) / %
0	0,051	0,000	0,000	0	0	0
15	0,043	0,000	0,000	16	0	0
30	0,041	0,003	0,001	20	5	2
50	0,035	0,008	0,003	32	15	5
70	0,028	0,013	0,005	46	26	9
90	0,028	0,013	0,005	46	26	9
120	0,026	0,014	0,005	49	28	9

340 °C, 34 MPa, 5 mmol L⁻¹ Cu(NO₃)₂.

VWZ / s	<i>c</i> (BT) / mol L ⁻¹	<i>c</i> (3-HO- THF) / mol L ⁻¹	<i>c</i> (2-HO- THF) / mol L ⁻¹	<i>X</i> / %	<i>Y</i> (3-HO- THF) / %	<i>Y</i> (2-HO- THF) / %
0	0,042	0,000	0,000	0	0	0
15	0,032	0,002	0,000	23	4	0
30	0,032	0,001	0,001	23	3	1
50	0,032	0,002	0,001	24	4	1
70	0,033	0,002	0,001	22	4	1
90	0,032	0,002	0,001	24	5	2
120	0,031	0,003	0,001	25	6	2

340 °C, 34 MPa, 5 mmol L⁻¹ Ce(NO₃)₃.

VWZ / s	<i>c</i> (BT) / mol L ⁻¹	<i>c</i> (3-HO- THF) / mol L ⁻¹	<i>c</i> (2-HO- THF) / mol L ⁻¹	<i>X</i> / %	<i>Y</i> (3-HO- THF) / %	<i>Y</i> (2-HO- THF) / %
0	0,044	0,000	0,000	0	0	0
15	0,035	9,19·10 ⁻⁴	2,84·10 ⁻⁴	23	2	1
30	0,034	5,28·10 ⁻⁴	6,02·10 ⁻⁴	23	1	1
50	0,033	7,04·10 ⁻⁴	1,48·10 ⁻⁴	24	2	0,34
90	0,032	9,14·10 ⁻⁴	1,87·10 ⁻⁴	24	2	0,43
120	0,029	1,31·10 ⁻³	6,19·10 ⁻⁴	25	3	1

340 °C, 34 MPa, 5 mmol L⁻¹ Cr(NO₃)₃.

VWZ / s	<i>c</i> (BT) / mol L ⁻¹	<i>c</i> (3-HO- THF) / mol L ⁻¹	<i>c</i> (2-HO- THF) / mol L ⁻¹	<i>X</i> / %	<i>Y</i> (3-HO- THF) / %	<i>Y</i> (2-HO- THF) / %
0	0,049	0,000	0,000	0	0	0
15	0,044	0,000	3,40·10 ⁻⁵	11	4	0
30	0,040	0,001	4,31·10 ⁻⁴	19	3	1
50	0,039	0,002	0,001	21	4	1
70	0,039	0,002	0,001	21	4	1
90	0,035	0,005	0,001	29	5	2
120	0,037	0,003	0,001	25	6	2

340 °C, 34 MPa, 5 mmol L⁻¹ Mn(NO₃)₂.

VWZ / s	<i>c</i> (BT) / mol L ⁻¹	<i>c</i> (3-HO- THF) / mol L ⁻¹	<i>c</i> (2-HO- THF) / mol L ⁻¹	<i>X</i> / %	<i>Y</i> (3-HO- THF) / %	<i>Y</i> (2-HO- THF) / %
0	0,044	0,000	0,000	0	0	0
15	0,044	0,002	0,001	14	4	1
30	0,039	0,004	0,001	25	8	2
50	0,041	0,005	0,002	21	11	3
70	0,037	0,006	0,002	27	12	3
90	0,035	0,007	0,002	32	14	4
120	0,034	0,008	0,002	34	15	4

340 °C, 34 MPa, 10 mmol L⁻¹ H₃PO₄.

VWZ / s	<i>c</i> (BT) / mol L ⁻¹	<i>c</i> (3-HO- THF) / mol L ⁻¹	<i>c</i> (2-HO- THF) / mol L ⁻¹	<i>X</i> / %	<i>Y</i> (3-HO- THF) / %	<i>Y</i> (2-HO- THF) / %
0	0,047	0,000	0,000	0	0	0
15	0,022	0,016	0,009	54	34	19
30	0,013	0,021	0,014	72	45	29
50	0,007	0,021	0,019	85	45	41
70	0,007	0,022	0,019	86	46	41
90	0,005	0,021	0,021	89	45	45
120	0,004	0,019	0,023	92	41	50

340 °C, 34 MPa, 10 g L⁻¹ 1,2,4-Butantriol.

VWZ / s	<i>c</i> (BT) / mol L ⁻¹	<i>c</i> (3-HO- THF) / mol L ⁻¹	<i>c</i> (2-HO- THF) / mol L ⁻¹	<i>X</i> / %	<i>Y</i> (3-HO- THF) /%	<i>Y</i> (2-HO- THF) / %
0	0,091	0,000	0,000	0	0	0
15	0,087	0,000	0,001	4	0	1
30	0,084	0,000	0,001	7	0	1
50	0,081	0,001	0,003	12	1	3
70	0,077	0,004	0,004	15	5	4
90	0,067	0,011	0,006	26	12	7
120	0,050	0,023	0,015	45	25	17

340 °C, 34 MPa, 25 g L⁻¹ 1,2,4-Butantriol.

VWZ / s	<i>c</i> (BT) / mol L ⁻¹	<i>c</i> (3-HO- THF) / mol L ⁻¹	<i>c</i> (2-HO- THF) / mol L ⁻¹	<i>X</i> / %	<i>Y</i> (3-HO- THF) /%	<i>Y</i> (2-HO- THF) / %
0	0,225	0,000	0,000	0	0	0
15	0,218	0,000	0,000	3	0	0
30	0,223	0,000	0,000	1	0	0
50	0,217	0,000	0,003	4	0	1
70	0,211	0,004	0,005	6	2	2
90	0,203	0,009	0,008	10	4	3
120	0,183	0,021	0,014	19	9	6

340 °C, 34 MPa, 50 g L⁻¹ 1,2,4-Butantriol.

VWZ / s	<i>c</i> (BT) / mol L ⁻¹	<i>c</i> (3-HO- THF) / mol L ⁻¹	<i>c</i> (2-HO- THF) / mol L ⁻¹	<i>X</i> / %	<i>Y</i> (3-HO- THF) /%	<i>Y</i> (2-HO- THF) / %
0	0,416	0,000	0,000	0	0	0
15	0,411	0,000	0,000	1	0	0
30	0,405	0,000	0,001	3	0	0
70	0,398	0,001	0,006	4	0	1
90	0,343	0,000	0,003	18	0	1
120	0,351	0,017	0,015	16	4	4

340 °C, 34 MPa, 5 mmol L⁻¹ Cu(CH₃COO)₂.

VWZ / s	<i>c</i> (BT) / mol L ⁻¹	<i>c</i> (3-HO- THF) / mol L ⁻¹	<i>c</i> (2-HO- THF) / mol L ⁻¹	<i>X</i> / %	<i>Y</i> (3-HO- THF) / %	<i>Y</i> (2-HO- THF) / %
0	0,060	0,000	0,000	0	0	0
15	0,052	0,001	0,001	13	2	2
30	0,049	0,003	0,001	17	5	2
50	0,042	0,004	0,002	30	7	4
70	0,044	0,007	0,003	27	12	4
90	0,037	0,010	0,003	38	17	6
120	0,042	0,010	0,004	29	17	7

340 °C, 34 MPa, 800 ppm (g g⁻¹) FeSO₄.

VWZ / s	<i>c</i> (BT) / mol L ⁻¹	<i>c</i> (3-HO- THF) / mol L ⁻¹	<i>c</i> (2-HO- THF) / mol L ⁻¹	<i>X</i> / %	<i>Y</i> (3-HO- THF) / %	<i>Y</i> (2-HO- THF) / %
0	0,043	0,000	0,000	0	0	0
15	0,021	0,016	0,008	52	37	18
30	0,013	0,019	0,010	69	44	24
50	0,013	0,019	0,010	69	45	24
70	0,009	0,021	0,013	79	49	30
90	0,005	0,020	0,016	87	48	37
120	0,004	0,019	0,017	91	44	40

Ergebnisse zur Bestimmung des Verweilzeitverhaltens

Kleiner Reaktor (5 mL)

Leitfähigkeit in Abhängigkeit der Zeit bei $T=300^{\circ}\text{C}$, $p=340\text{bar}$, $\dot{V} = 1,895 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$

Zeit / s	Leitfähigkeit / $\mu\text{S/cm}$	Zeit / [s]	Leitfähigkeit / $\mu\text{S/cm}$	Zeit / s	Leitfähigkeit / $\mu\text{S/cm}$	Zeit / s	Leitfähigkeit / $\mu\text{S/cm}$
10	3,5	480	89,7	920	23,8	1360	8,79
20	3,51	490	87,6	930	23	1370	8,4
30	3,52	500	87,2	940	22,4	1380	8,35
40	3,52	510	87	950	21,7	1390	8,24
50	3,52	520	84,2	960	21	1400	8,11
60	3,52	530	81,7	970	20,5	1410	8,03
70	3,51	540	79	980	19,83	1420	7,92
80	3,53	550	76,6	990	19,39	1430	7,9
90	3,56	560	74,2	1000	18,93	1440	7,76
100	3,5	570	72,3	1010	18,41	1450	7,69
110	3,5	580	70	1020	17,91	1460	7,59
120	3,5	590	67,8	1030	17,41	1470	7,46
130	3,5	600	66	1040	17,01	1480	7,45
140	3,53	610	64,3	1050	16,5	1490	7,42
150	3,63	620	61,6	1060	16,13	1500	7,36
160	5,25	630	59,7	1070	15,71	1510	7,32
170	8,66	640	57,8	1080	15,31	1520	7,25
210	14,29	650	56,1	1090	14,9	1530	7,21
220	21,9	660	54,5	1100	14,59	1540	7,17
230	32,3	670	52,5	1110	14,24	1550	7,15
240	43,8	680	51,1	1120	13,93	1560	7,13
250	55,4	690	49,4	1130	13,95	1570	7,06
260	68,3	700	47,8	1140	12,79	1580	7,01
270	80,7	710	46,4	1150	12,49		
280	87,2	720	45	1160	12,08		
290	94	730	43,5	1170	11,81		
300	101,6	740	43,2	1180	11,65		
310	107,2	750	40,6	1190	11,44		
320	111	760	39,2	1200	11,22		
330	111,3	770	37,6	1210	10,97		
340	112,1	780	36,4	1220	10,72		
350	113,6	790	36,3	1230	10,63		
360	113,4	800	35,4	1240	10,48		
370	113,9	810	34,2	1250	10,31		
380	113,8	820	33,1	1260	10,12		
390	113,4	830	32	1270	10,11		
400	112,7	840	31,2	1280	10,1		
410	110,7	850	29,3	1290	10,9		
420	105	860	28,4	1300	10,8		
430	103	870	27,6	1310	10,7		
440	99,1	880	26,8	1320	10		

450	97,4	890	26	1330	9,6
460	94,7	900	25,3	1340	9,31
470	93,1	910	24,5	1350	9,02

Leitfähigkeit in Abhängigkeit der Zeit bei $T=300^{\circ}\text{C}$, $p=340\text{bar}$, $\dot{V} = 3,025 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$

Zeit / s	Leitfähigkeit / $\mu\text{S/cm}$	Zeit / s	Leitfähigkeit / $\mu\text{S/cm}$	Zeit / s	Leitfähigkeit. $\mu\text{S/cm}$
0	3,245	490	29,2	980	6,37
10	3,225	500	27,75	990	6,27
20	3,19	510	26,5	1000	6,14
30	3,245	520	25,05	1010	6,06
40	3,23	530	23,9	1020	5,97
50	3,245	540	22,7	1030	5,88
60	3,24	550	20,76	1040	5,835
70	3,215	560	20,355	1050	5,735
80	3,21	570	19,975	1060	5,675
90	4,45	580	19,17	1070	5,645
100	10,69	590	18,39	1080	5,615
110	21,565	600	17,545	1090	5,585
120	36,75	610	16,875	1100	5,55
130	53,55	620	16,22	1110	5,455
140	66,95	630	15,715	1120	5,375
150	79,1	640	15,305	1130	5,325
160	86,65	650	14,805	1140	5,275
170	91,6	660	13,9	1150	5,25
180	96,45	670	13,335	1160	5,195
190	97,45	680	12,87	1170	5,145
200	98,5	690	12,375	1180	5,08
210	97,2	700	11,99	1190	5,015
220	95,8	710	11,9	1200	5
230	94,2	720	11,685	1210	4,95
240	92,05	730	11,43	1220	4,9
250	89,95	740	11,225	1230	4,925
260	85,8	750	11,025	1240	4,855
270	83,35	760	10,675	1250	4,815
280	80,1	770	10,3	1260	4,87
290	78,2	780	9,97	1270	4,84
300	75,05	790	9,72	1280	4,795
310	71,45	800	9,29		
320	67,9	810	9,18		
330	64,9	820	9,21		
340	61,85	830	8,83		
350	58,8	840	8,125		
360	56,25	850	7,86		
370	53	860	7,67		
380	50,65	870	7,43		
390	47,9	880	7,255		
400	45,15	890	7,105		
410	43,3	900	7,03		
420	42,25	910	6,995		

430	39,6	920	6,855
440	37,6	930	6,85
450	35,85	940	6,72
460	34,15	950	6,66
470	32,8	960	6,63
480	32,45	970	6,48

Leitfähigkeit in Abhängigkeit der Zeit bei $T=300^{\circ}\text{C}$, $p=340\text{bar}$, $\dot{V} = 7,580 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$

Zeit / s]	Leitfähigkeit / $\mu\text{S/cm}$	Zeit / s	Leitfähigkeit $\mu\text{S/cm}$
0	2,585	490	4,29
10	2,505	500	4,19
20	2,505	510	4,12
30	2,495	520	4,035
40	2,925	530	3,93
50	11,05	540	3,855
60	34,2	550	3,825
70	66,3	560	3,76
80	102,65	570	3,675
90	92,15	580	3,625
100	91,3	590	3,61
110	87,2	600	3,525
120	83,7	610	3,505
130	76,2	620	3,44
140	68,4	630	3,4
150	61,6	640	3,38
160	55,5	650	3,38
170	49,7	660	3,34
180	43,85	670	3,275
190	38,65	680	3,24
200	34,25	690	3,295
210	30,5		
220	27,35		
230	24,4		
240	22,3		
250	19,55		
260	17,545		
270	15,85		
280	14,26		
290	13,115		
300	11,915		
310	10,85		
320	9,995		
330	9,24		
340	8,615		
350	8,025		
360	7,485		
370	6,84		
380	6,54		
390	6,19		

400	5,92
410	5,685
420	5,435
430	5,255
440	5,045
450	4,855
460	4,695
470	4,53
480	4,455

Leitfähigkeit in Abhängigkeit der Zeit bei $T=350^{\circ}\text{C}$, $p=340\text{bar}$, $\dot{V} = 1,645 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$.

Zeit / s	Leitfähigkeit / $\mu\text{S/cm}$	Zeit / [s]	Leitfähigkeit / $\mu\text{S/cm}$	Zeit / s	Leitfähigkeit / $\mu\text{S/cm}$	Zeit / s	Leitfähigkeit / $\mu\text{S/cm}$
0	2,745	490	103,5	980	25,25	1470	8,92
10	2,745	500	101,55	990	24,5	1480	8,785
20	2,74	510	99,35	1000	23,8	1490	8,68
30	2,745	520	96,95	1010	23,15	1500	8,565
40	2,74	530	95,3	1020	22,45	1510	8,465
50	2,735	540	93,5	1030	21,81	1520	8,345
60	2,735	550	91,65	1040	21,245	1530	8,265
70	2,74	560	90,45	1050	20,57	1540	8,155
80	2,735	570	88,05	1060	20,07	1550	8,045
90	2,725	580	85,7	1070	19,52	1560	7,96
100	2,735	590	83,5	1080	19,05	1570	7,885
110	2,74	600	81,8	1090	18,675	1580	7,78
120	2,725	610	80,3	1100	18,2	1590	7,715
130	2,735	620	78,15	1110	17,745	1600	7,635
140	2,725	630	75,8	1120	17,23	1610	7,555
150	2,73	640	73,65	1130	16,82	1620	7,465
160	2,735	650	71,55	1140	16,39	1630	7,415
170	2,805	660	69,3	1150	16,025	1640	7,33
180	3,635	670	66,25	1160	15,73	1650	7,235
190	5,28	680	64,25	1170	15,305	1660	7,15
200	8,06	690	62,3	1180	14,945	1670	7,115
210	12,47	700	60,35	1190	14,81	1680	7,02
220	18,095	710	58,5	1200	14,265	1690	6,96
230	25,45	720	56,65	1210	13,995	1700	6,91
240	33,2	730	55,2	1220	13,66	1710	6,845
250	42,1	740	53,1	1230	13,37	1720	6,77
260	50,7	750	51,55	1240	13,075	1730	6,69
270	59,4	760	49,75	1250	12,835	1740	6,735
280	68,85	770	48,4	1260	12,65	1750	6,675
290	75,9	780	46,7	1270	12,355	1760	6,62
300	88,25	790	45,3	1280	12,13	1770	6,59
310	87,85	800	44	1290	11,89	1780	6,545
320	97,9	810	42,6	1300	11,635	1790	6,51
330	96,25	820	41,15	1310	11,465	1800	6,5
340	100,8	830	39,95	1320	11,275	1810	6,485
350	103,6	840	38,6	1330	11,06	1820	6,475
360	106,65	850	37,35	1340	10,895	1830	6,465
370	108,75	860	36,2	1350	10,69		

380	110,15	870	35,1	1360	10,505
390	111,6	880	33,95	1370	10,355
400	112,2	890	33,04	1380	10,16
410	112,45	900	32	1390	9,99
420	112,2	910	31	1400	9,87
430	111,65	920	30,05	1410	9,735
440	110,85	930	29,25	1420	9,55
450	109,7	940	28,4	1430	9,425
460	108,3	950	27,6	1440	9,305
470	106,85	960	26,75	1450	9,165
480	105,6	970	25,95	1460	9,05

Leitfähigkeit in Abhängigkeit der Zeit bei $T=350^{\circ}\text{C}$, $p=340\text{bar}$, $\dot{V} = 2,630 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$.

Zeit / s	Leitfähigkeit / $\mu\text{S/cm}$	Zeit / s	Leitfähigkeit. / $\mu\text{S/cm}$	Zeit / s	Leitfähigkeit / $\mu\text{S/cm}$
0	3,53	490	51,15	980	8,275
10	3,53	500	48,65	990	8,105
20	3,535	510	45,9	1000	7,97
30	3,52	520	44,15	1010	7,815
40	3,495	530	42,1	1020	7,71
50	3,46	540	40	1030	7,575
60	3,45	550	38,15	1040	7,455
70	3,44	560	36,15	1050	7,315
80	3,43	570	34,6	1060	7,235
90	3,42	580	33	1070	7,115
100	3,455	590	31,35	1080	7,02
110	4,59	600	29,9	1090	6,93
120	8,58	610	28,4	1100	6,82
130	16,34	620	27,25	1110	6,69
140	27,7	630	26,05	1120	6,62
150	41	640	24,9	1130	6,52
160	54,6	650	23,85	1140	6,435
170	68,5	660	22,8	1150	6,365
180	80,85	670	21,7	1160	6,265
190	89,75	680	20,825	1170	6,19
200	96,35	690	19,98	1180	6,15
210	102,05	700	19,075	1190	6,065
220	107,25	710	18,455	1200	6
230	110,2	720	17,605	1210	5,975
240	112,15	730	16,915	1220	5,8
250	113,15	740	16,235	1230	5,775
260	113,15	750	15,625	1240	5,705
270	112,5	760	15,055	1250	5,675
280	110,2	770	14,515	1260	5,625
290	108,8	780	14,08	1270	5,605
300	106,5	790	13,55	1280	5,575
310	104,5	800	13,065	1290	5,52
320	101,45	810	12,67	1300	5,52
330	98,2	820	12,265	1310	5,48
340	94,45	830	11,915	1320	5,45

350	92	840	11,47	1330	5,42
360	89,4	850	11,185	1340	5,46
370	85,7	860	10,885	1350	5,41
380	82,85	870	10,55	1360	4,905
390	80,65	880	10,275		
400	77,15	890	10,035		
410	73,95	900	9,795		
420	70,85	910	9,565		
430	67,6	920	9,345		
440	64,15	930	9,145		
450	61,8	940	8,94		
460	58,8	950	8,765		
470	56,35	960	8,57		
480	53,55	970	8,435		

Leitfähigkeit in Abhängigkeit der Zeit bei $T=350^{\circ}\text{C}$, $p=340\text{bar}$, $\dot{V} = 6,580 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$.

Zeit / s	Leitfähigkeit / $\mu\text{S/cm}$	Zeit / s	Leitfähigkeit. / $\mu\text{S/cm}$
0	2,575	490	5,225
10	2,575	500	5,07
20	2,55	510	4,92
30	2,535	520	4,785
40	3,905	530	4,655
50	11,025	540	4,545
60	30,22	550	4,41
70	56,55	560	4,33
80	88,55	570	4,215
90	101,5	580	4,17
100	106,9	590	4,07
110	106,85	600	3,99
120	102,9	610	3,94
130	97,7	620	3,87
140	92,55	630	3,785
150	85,3	640	3,75
160	78,05	650	3,71
170	72,3	660	3,675
180	65,05	670	3,66
190	58,75	680	3,595
200	52,3	690	3,575
210	46,85	700	3,56
220	42,05	710	3,55
230	37,7	720	3,525
240	33,35	730	3,515
250	29,8		
260	26,45		
270	23,925		
280	21,1		
290	18,93		
300	16,86		
310	15,545		

320	14,115
330	12,84
340	11,655
350	10,9
360	10,045
370	9,36
380	8,755
390	8,175
400	7,67
410	7,265
420	6,94
430	6,61
440	6,33
450	6,075
460	5,82
470	5,61
480	5,415

Leitfähigkeit in Abhängigkeit der Zeit bei $T=400^{\circ}\text{C}$, $p=340\text{bar}$, $\dot{V} = 1,160 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$

Zeit / s	Leitfähigkeit / $\mu\text{S/cm}$	Zeit / s	Leitfähigkeit / $\mu\text{S/cm}$	Zeit / s	Leitfähigkeit / $\mu\text{S/cm}$	Zeit / s	Leitfähigkeit / $\mu\text{S/cm}$
0	6,69	490	121,25	980	33,25	1470	13,605
10	6,7	500	121,7	990	32,5	1480	13,385
20	6,7	510	121	1000	31,6	1490	13,265
30	6,97	520	118,7	1010	30,8	1500	13,085
40	7,045	530	116,2	1020	30,05	1510	12,965
50	6,95	540	113,9	1030	29,25	1520	12,765
60	6,805	550	111,6	1040	28,6	1530	12,63
70	6,685	560	112,5	1050	27,95	1540	12,47
80	6,605	570	109,9	1060	27,45	1550	12,34
90	6,55	580	107,3	1070	26,75	1560	12,215
100	6,55	590	105,05	1080	26,15	1570	12,045
110	6,52	600	103,05	1090	25,6	1580	11,93
120	6,485	610	100,35	1100	25	1590	11,79
130	6,465	620	98,55	1110	24,45	1600	11,675
140	6,455	630	95,95	1120	23,85	1610	11,515
150	6,435	640	94	1130	23,45	1620	11,42
160	6,445	650	91,25	1140	22,9	1630	11,315
170	6,455	660	88,55	1150	22,45	1640	11,205
180	6,46	670	85,85	1160	21,95	1650	11,12
190	6,475	680	83	1170	21,65	1660	11,04
200	6,485	690	81,95	1180	21,1	1670	10,945
210	6,46	700	79,95	1190	20,855	1680	10,86
220	6,485	710	77,95	1200	20,385	1690	10,775
230	6,63	720	74,15	1210	20,045	1700	10,7
240	7,29	730	73,2	1220	19,77	1710	10,595
250	8,53	740	72,2	1230	19,43	1720	10,535
260	9,94	750	70,05	1240	19,13	1730	10,505
270	12,08	760	68,05	1250	18,81	1740	10,425
280	15,46	770	65,95	1260	18,565	1750	10,355

290	20,46	780	63,8	1270	18,215	1760	10,265
300	54,335	790	61,75	1280	17,975	1770	10,21
310	31,5	800	59,95	1290	17,735	1780	10,2
320	38,6	810	58,2	1300	17,45	1790	10,165
330	48,15	820	56,4	1310	17,16	1800	10,18
340	57,2	830	52,85	1320	16,95	1810	10,22
350	65,95	840	49,45	1330	16,675	1820	10,225
360	74,55	850	48,05	1340	16,355	1830	10,25
370	79,85	860	46,75	1350	16,185		
380	87,5	870	45,2	1360	15,905		
390	99,45	880	43,9	1370	15,67		
400	98,55	890	42,6	1380	15,49		
410	103,3	900	41,35	1390	15,205		
420	107,25	910	40,25	1400	14,98		
430	111,8	920	39,2	1410	14,805		
440	111,9	930	38	1420	14,685		
450	115,4	940	36,9	1430	14,395		
460	114,2	950	36,05	1440	14,2		
470	120,3	960	35,05	1450	13,995		
480	121,95	970	34,2	1460	13,78		

Leitfähigkeit in Abhängigkeit der Zeit bei T=400°C, p=340bar, $\dot{V} = 1,860 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$

Zeit / s	Leitfähigkeit / $\mu\text{S/cm}$	Zeit / s	Leitfähigkeit / $\mu\text{S/cm}$	Zeit / s	Leitfähigkeit / $\mu\text{S/cm}$
0	4,035	490	58,05	980	10,98
10	4,035	500	55,7	990	10,82
20	4,05	510	53,25	1000	10,595
30	4,05	520	51,15	1010	10,415
40	4,035	530	48,95	1020	10,285
50	4,04	540	46,95	1030	10,135
60	4,035	550	44,9	1040	9,95
70	4,07	560	42,5	1050	9,785
80	3,99	570	40,7	1060	9,7
90	4	580	38,85	1070	9,61
100	4,005	590	37,45	1080	9,465
110	3,985	600	35,8	1090	9,34
120	3,985	610	34,8	1100	8,675
130	4,02	620	33,35	1110	9,15
140	4,65	630	32,15	1120	9,035
150	7,22	640	30,9	1130	8,93
160	12,88	650	29,85	1140	9,085
170	19,29	660	28,85	1150	8,715
180	28,96	670	27,45	1160	8,61
190	40,95	680	26,65	1170	8,51
200	52,9	690	24,95	1180	8,465
210	66,1	700	24,15	1190	8,37
220	79,3	710	23,4	1200	8,27
230	94	720	22,75	1210	8,165
240	93,85	730	22,05	1220	8,11
250	99,85	740	21,05	1230	8,035

260	103,5	750	20,23	1240	7,955
270	105,825	760	19,425	1250	7,9
280	111	770	18,745		
290	112,65	780	18,025		
300	111,9	790	17,26		
310	109,1	800	16,7		
320	105,65	810	16,245		
330	103,95	820	15,685		
340	101,15	830	15,3		
350	98,15	840	14,93		
360	94,4	850	13,99		
370	93,2	860	14,125		
380	90,05	870	13,765		
390	86,95	880	13,44		
400	84,4	890	13,14		
410	81,85	900	12,885		
420	78,05	910	12,565		
430	74,7	920	12,36		
440	72,8	930	12,07		
450	70,25	940	11,795		
460	66,85	950	11,6		
470	62,55	960	11,385		
480	60,8	970	11,135		

Leitfähigkeit in Abhängigkeit der Zeit bei $T=400^{\circ}\text{C}$, $p=340\text{bar}$, $\dot{V} = 4,615 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$.

Zeit / s	Leitfähigkeit / $\mu\text{S/cm}$	Zeit / s	Leitfähigkeit / $\mu\text{S/cm}$
0	3,745	490	8,385
10	3,735	500	8,085
20	3,735	510	7,795
30	3,76	520	7,52
40	3,7	530	7,325
50	3,7	540	7,035
60	4,89	550	6,825
70	13,595	560	6,655
80	33,8	570	6,48
90	60,65	580	6,365
100	86,4	590	6,225
110	103,4	600	6,125
120	110,35	610	6,03
130	112	620	5,95
140	111,45	630	5,85
150	108,05	640	5,77
160	102,05	650	5,65
170	97,75	660	5,545
180	91	670	5,435
190	82,4		
200	74,75		
210	68,2		
220	62,5		

230	56,9
240	50,9
250	46,15
260	43,15
270	37,6
280	34,45
290	30,25
300	27,95
310	26,25
320	23,635
330	21,645
340	20,18
350	18,735
360	17,3
370	16,15
380	14,845
390	13,705
400	13,095
410	12,4
420	11,615
430	11,105
440	10,51
450	10
460	9,47
470	9,065
480	8,73

großer Reaktor (60 mL)

Leitfähigkeit in Abhängigkeit der Zeit bei $T=300^{\circ}\text{C}$, $p=340\text{bar}$, $\dot{V}=1,895\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$

Zeit / s	Leitfähigkeit / $\mu\text{S/cm}$	Zeit / s	Leitfähigkeit / $\mu\text{S/cm}$	Zeit / s	Leitfähigkeit / $\mu\text{S/cm}$	Zeit / s	Leitfähigkeit / $\mu\text{S/cm}$
0	3,33	470	55,7	940	50,9	1410	45,8
10	3,33	480	56	950	50,8	1420	45,6
20	3,36	490	56,3	960	50,7	1430	45,6
30	3,35	500	56,3	970	50,6	1440	45,3
40	3,35	510	56,2	980	50,4	1450	45,3
50	3,32	520	56,3	990	50,4	1460	45,1
60	3,32	530	56,1	1000	50,2	1470	45,1
70	3,32	540	55,9	1010	50,2	1480	44,9
80	3,3	550	55,9	1020	50,1	1490	44,9
90	3,31	560	55,8	1030	49,9	1500	44,7
100	3,31	570	55,6	1040	49,8	1510	44,6
110	3,29	580	55,6	1050	49,7	1520	44,4
120	3,3	590	54,5	1060	49,8	1530	44,4
130	3,29	600	54,5	1070	49,5	1540	44,3
140	3,56	610	54,4	1080	49,3	1550	44,3
150	4,56	620	54,4	1090	49,2	1560	44
160	6,94	630	54,2	1100	49,1	1570	43,9
170	10,07	640	54,2	1110	48,9	1580	43,9
180	14,28	650	54	1120	48,9	1590	43,8
190	18,21	660	54	1130	48,8	1600	43,8
200	22,6	670	53,8	1140	48,7	1610	43,7
210	26,7	680	53,6	1150	48,6	1620	43,4
220	30,7	690	53,6	1160	48,6	1630	43,3
230	34	700	53,5	1170	48,3	1640	43,3
240	37,1	710	53,5	1180	48,2	1650	43,3
250	40,5	720	53,3	1190	48,2	1660	43,2
260	44,5	730	53	1200	48	1670	43
270	46,2	740	53	1210	48	1680	42,9
280	47,7	750	53	1220	47,8	1690	42,8
290	48,8	760	53	1230	47,8	1700	42,7
300	39,9	770	52,8	1240	47,7	1710	42,5
310	50,8	780	52,6	1250	47,5	1720	42,4
320	51,6	790	52,6	1260	47,5	1730	42,2
330	52,2	800	52,6	1270	47,2	1740	42,2
340	52,8	810	52,4	1280	47,2	1750	42,1
350	53,3	820	52,3	1290	47	1760	42,1
360	53,5	830	52,1	1300	46,9	1770	42
370	53,8	840	52,1	1310	46,8	1780	42
380	54	850	52	1320	46,7	1790	41,8
390	54,2	860	51,8	1330	46,6	1800	41,7
400	54,4	870	51,8	1340	46,6	1810	41,2
410	54,5	880	51,7	1350	46,4	1820	41,1
420	54,5	890	51,6	1360	46,3	1830	41,1
430	52,8	900	51,4	1370	46,3	1840	41
440	52,9	910	51,2	1380	46	1850	41

450	54,5	920	51,1	1390	45,9	1860	40,9
460	53,5	930	51,1	1400	45,8	1870	40,7

Zeit / s	Leitfähigkeit / $\mu\text{S/cm}$	Zeit / s	Leitfähigkeit / $\mu\text{S/cm}$	Zeit / s	Leitfähigkeit / $\mu\text{S/cm}$
1880	40,6	2440	35,3	3480	26,2
1890	40,5	2460	35,2	3500	26,2
1900	40,5	2480	35,1	3520	26
1910	40,3	2500	35	3540	25,8
1920	40,1	2520	34,7	3560	25,8
1930	40	2540	34,5	3580	25,6
1940	40	2560	34,2	3600	25,5
1950	39,9	2580	34,2	3620	25,4
1960	39,8	2600	34	3640	25,2
1970	39,7	2620	33,7	3660	25,2
1980	39,6	2640	33,7	3680	25
1990	39,5	2660	33,5	3700	24,9
2000	39,5	2680	33,3	3720	24,8
2010	39,3	2700	33,3	3740	24,6
2020	39,2	2720	31,5	3760	24,5
2030	39,1	2740	31,5	3780	24,4
2040	39,1	2760	31,3	3800	24,2
2050	39	2780	31,1	3820	24,1
2060	38,8	2800	30,8	3840	24
2070	38,8	2820	30,7	3860	23,9
2080	38,6	2840	30,6	3880	23,7
2090	38,6	2860	30,4	3900	23,5
2100	38,5	2880	30,2	3960	23,3
2110	38,3	2900	30,2	4020	23
2120	38,5	2920	30,1	4080	22,6
2130	38,1	2940	29,9	4140	22,2
2140	38,1	2960	29,8	4200	22
2150	38	2980	29,7	4440	20,4
2160	38	3000	29,6	4500	19,95
2170	37,7	3020	29,5		
2180	37,7	3040	29,3		
2190	37,6	3060	29,2		
2200	37,6	3080	29,1		
2210	37,4	3100	29		
2220	37,2	3120	28,8		
2230	37,2	3140	28,7		
2240	37,1	3160	28,5		
2250	37	3180	28,4		
2260	37	3200	28,3		
2270	36,9	3220	28,2		
2280	36,7	3240	28		
2290	36,6	3260	27,8		
2300	36,6	3280	27,6		
2310	36,4	3300	27,5		
2320	36,4	3320	27,3		
2330	36,3	3340	27,3		

2340	36,2	3360	27,1
2350	36,2	3380	27
2360	36,1	3400	26,8
2380	35,9	3420	26,7
2400	35,7	3440	26,4
2420	35,4	3460	26,4

Leitfähigkeit in Abhängigkeit der Zeit bei $T=300^{\circ}\text{C}$, $p=340\text{bar}$, $\dot{V} = 7,580 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$

Zeit / s	Leitfähigkeit / $\mu\text{S/cm}$	Zeit / s	Leitfähigkeit / $\mu\text{S/cm}$	Zeit / s	Leitfähigkeit / $\mu\text{S/cm}$	Zeit / s	Leitfähigkeit / $\mu\text{S/cm}$
0	1,57	490	87	980	56,3	1470	34,7
10	1,58	500	86,3	990	55,6	1480	34,2
20	1,67	510	87,2	1000	55,3	1490	33,7
30	1,7	520	85,2	1010	54,7	1500	33,4
40	1,7	530	87,3	1020	54,2	1510	33,2
50	1,7	540	87,2	1030	53,6	1520	32,8
60	2,38	550	86,1	1040	53,2	1530	32,5
70	13,62	560	85,2	1050	52,6	1540	32,2
80	38,5	570	84,5	1060	52,1	1550	31,7
90	73,2	580	83,1	1070	51,6	1560	31,4
100	95	590	82,5	1080	51,1	1570	31,2
110	108,9	600	81,8	1090	50,7	1580	30,8
120	117,1	610	80,8	1100	50,2	1590	30,5
130	120,3	620	80	1110	49,7	1600	30,2
140	120	630	79	1120	49,2	1610	29,9
150	120	640	78,5	1130	48,7	1620	29,6
160	122,3	650	78,1	1140	48,2	1630	29,2
170	115,2	660	76,7	1150	47,8	1640	29
180	113,6	670	75,7	1160	47,2	1650	28,6
190	116	680	75	1170	46,8	1660	28,4
200	114,6	690	74,1	1180	46,3	1670	28
210	113,9	700	73,6	1190	45,8	1680	27,7
220	113,3	710	73	1200	45,4	1690	27,4
230	111,5	720	72,3	1210	45	1700	27,2
240	111,5	730	71,6	1220	44,6	1710	26,9
250	110,7	740	70,8	1230	44	1720	26,6
260	108,8	750	70	1240	43,8	1730	26,3
270	108,2	760	69,6	1250	43,2	1740	26,1
280	107,5	770	68,9	1260	42,9	1750	25,8
290	106,7	780	68,1	1270	42,4	1760	25,5
300	104,8	790	67,5	1280	42	1770	25,2
310	104,2	800	66,9	1290	41,5	1780	25
320	103,3	810	66,1	1300	41,1	1790	24,3
330	102,4	820	65,7	1310	40,7	1800	24,4
340	101,2	830	65	1320	40,3	1810	24,1
350	101	840	64,5	1330	40	1820	23,9
360	99,7	850	63,9	1340	39,5	1830	23,7
370	98,5	860	63,1	1350	39,1	1840	23,3
380	97,4	870	62,6	1360	38,6	1850	23,2
390	97,1	880	62,1	1370	38,3	1860	22,9

400	96	890	61,3	1380	38	1870	22,6
410	94,8	900	60,9	1390	37,6	1880	22,4
420	94,4	910	60,3	1400	37,1	1890	22,2
430	92,2	920	59,7	1410	36,7	1900	21,9
440	91,3	930	59,1	1420	36,4	1910	21,7
450	88,9	940	58,3	1430	36,1	1920	21,5
460	89,5	950	57,9	1440	35,8	1930	21,2
470	88,9	960	57,3	1450	35,2	1940	21,1
480	88,3	970	56,8	1460	35	1950	20,8

Leitfähigkeit in Abhängigkeit der Zeit bei $T=300^{\circ}\text{C}$, $p=340\text{bar}$, $\dot{V} = 7,580 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$.

Zeit / s	Leitfähigkeit / $\mu\text{S/cm}$	Zeit / s	Leitfähigkeit / $\mu\text{S/cm}$
1960	20,5	2480	11,22
1970	20,3	2490	11,12
1980	20,1	2500	10,99
1990	19,94	2510	10,85
2000	19,7	2520	10,69
2010	19,47	2530	10,52
2020	19,92	2540	10,35
2030	18,93	2550	10,22
2040	18,66	2560	10,12
2050	18,38	2570	10,02
2060	18,21	2580	9,87
2070	18,02	2590	9,75
2080	17,89	2600	9,7
2090	17,59	2610	9,55
2100	17,49	2620	9,46
2110	17,25	2630	9,33
2120	17,02	2640	9,23
2130	16,85	2650	9,13
2140	16,66	2660	9,04
2150	16,16	2670	8,93
2160	16,13	2680	8,85
2170	15,92	2690	8,79
2180	15,67	2700	8,76
2190	15,57		
2200	15,39		
2210	15,23		
2220	15,04		
2230	14,85		
2240	14,71		
2250	14,63		
2260	14,4		
2270	14,28		
2280	14,11		
2290	13,94		
2300	13,97		
2310	13,62		
2320	13,5		

2330	13,35
2340	13,23
2350	12,95
2360	12,84
2370	12,67
2380	12,58
2390	12,49
2400	12,31
2410	12,12
2420	12,05
2430	11,88
2440	11,78
2450	11,64
2460	11,49
2470	11,39

Leitfähigkeit in Abhängigkeit der Zeit bei $T=300^{\circ}\text{C}$, $p=340\text{bar}$, $\dot{V} = 9,000 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$.

Zeit / s	Leitfähigkeit / $\mu\text{S/cm}$	Zeit / s	Leitfähigkeit / $\mu\text{S/cm}$	Zeit / s	Leitfähigkeit / $\mu\text{S/cm}$
0	0,99	490	54,5	980	30
10	0,99	500	53,8	990	29,6
20	0,99	510	53,3	1000	29,2
30	0,99	520	52,6	1010	28,6
40	3,83	530	51,8	1020	28,1
50	28,6	540	51,2	1030	27,8
60	58,4	550	50,6	1040	27,4
70	71,8	560	50,1	1050	27,2
80	77,5	570	49,2	1060	26,8
90	80	580	48,8	1070	26,4
100	81,2	590	48,2	1080	25,9
110	81	600	47,8	1090	25,5
120	81,2	610	47	1100	25,2
130	80,4	620	46,6	1110	24,8
140	80	630	45,8	1120	24,5
150	79,5	640	45,3	1130	24,1
160	78	650	44,9	1140	23,8
170	77,5	660	44,4	1150	23,8
180	77	670	43,9	1160	23,2
190	76	680	43,3	1170	22,6
200	75,3	690	42,8	1180	22,2
210	74,4	700	42,4	1190	21,8
220	73,6	710	41,9	1200	21,5
230	72,7	720	41,4	1210	21,2
240	72	730	40,8	1220	21
250	71,3	740	40,3	1230	20,8
260	70,3	750	39,8	1240	20,5
270	69,8	760	39,3	1250	20,3
280	69,3	770	38,8	1260	20
290	68,2	780	38,2	1270	19,73
300	67,5	790	37,9	1280	19,39

310	67	800	37,2	1290	19,19
320	66	810	36,9	1300	18,97
330	65,5	820	36,4	1310	18,71
340	64,7	830	36,1	1320	18,46
350	63,9	840	35,4	1330	18,21
360	63,1	850	35,1	1340	18
370	62,3	860	34,7	1350	17,75
380	61,3	870	34,3	1360	17,49
390	61	880	33,9	1370	17,21
400	60,4	890	33,5	1380	17,02
410	59,7	900	33	1390	16,76
420	59	910	32,5	1400	16,5
430	58,3	920	32,3	1410	16,24
440	57,5	930	31,9	1420	16,02
450	56,9	940	31,5	1430	15,71
460	56,3	950	31,1	1440	15,47
470	55,6	960	30,8	1450	15,38
480	55,2	970	30,6	1460	15,12

Leitfähigkeit in Abhängigkeit der Zeit bei $T=350^{\circ}\text{C}$, $p=340\text{bar}$, $\dot{V}=1,610\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$.

Zeit / s	Leitfähigkeit / $\mu\text{S}/\text{cm}$	Zeit / s	Leitfähigkeit / $\mu\text{S}/\text{cm}$	Zeit / s	Leitfähigkeit / $\mu\text{S}/\text{cm}$	Zeit / s	Leitfähigkeit / $\mu\text{S}/\text{cm}$
0	7,2	490	97	980	93,7	2220	77,9
10	7,2	500	96,6	990	94,4	2280	76,6
20	7,2	510	97,3	1000	94	2340	75,5
30	7,18	520	97,9	1010	93,3	2400	74,9
40	7,18	530	97,7	1020	93,5	2460	73,6
50	7,22	540	97,5	1030	92,9	2520	72,7
60	7,21	550	98	1040	92,8	2580	71,8
70	7,18	560	98	1050	92,3	2640	71
80	6,82	570	96	1060	92,8	2700	70,3
90	6,94	580	96,6	1070	92,6	2760	69,5
100	7	590	96,1	1080	92,2	2820	68,9
110	6,95	600	97,3	1090	91,5	2880	68,2
120	6,98	610	97,7	1100	92,1	2940	67,5
130	6,94	620	95,3	1110	91,5	3000	67
140	2,01	630	95,7	1120	88,9	3060	66
150	7,01	640	95,8	1130	90,8	3120	65,2
160	7,12	650	96	1140	90,8	3180	64,3
170	7,45	660	95,9	1150	90,8	3240	63,2
180	8,34	670	96	1160	90,8	3300	62,4
190	11,31	680	94,4	1170	90,8	3360	61,5
200	15,69	690	96,6	1180	90,5	3420	60,5
210	20,8	700	96,7	1190	90,5	3480	59,6
220	27,4	710	97,3	1200	89,7	3540	59
230	31,4	720	97,3	1230	88,9	3600	58,3
240	42,5	730	97,3	1260	88,1	3660	57,4
250	47,8	740	96,6	1290	88,3	3720	57,1
260	50,8	750	97,3	1320	88,9	3780	57
270	58,3	760	97,2	1350	87,6	3840	56,6

280	64,9	770	96,5	1380	87,3	3900	56
290	70,4	780	94,7	1410	87,2	3960	55
300	75,6	790	95,7	1440	87,2	4020	54
310	79,5	800	95,3	1470	87,2	4080	53
320	83,3	810	95,7	1500	87,2	4140	52,4
330	85	820	95,5	1530	86,5	4200	52
340	85,2	830	95,3	1560	86,2	4260	51,4
350	85,8	840	96	1590	85,2	4320	51
360	85,3	850	95,3	1620	85,2	4380	50,5
370	87	860	95,3	1650	85,2	4440	50
380	87,6	870	96,6	1680	86,2	4500	49,1
390	88,5	880	94	1710	85,9	4560	48,1
400	89,5	890	94,7	1740	85,6	4620	47,2
410	90,8	900	94,7	1770	84,8	4680	45,9
420	88,2	910	94,7	1800	83,4	4740	45,1
430	88,4	920	94	1860	83,1	4800	44,3
440	94	930	92,2	1920	82,4	4860	43,1
450	94	940	93,5	1980	81,5	4920	42,5
460	94	950	94,4	2040	80,4	4980	42
470	95,7	960	94	2100	79,8		
480	96	970	94,4	2160	77,8		

Leitfähigkeit in Abhängigkeit der Zeit bei $T=350^{\circ}\text{C}$, $p=340\text{bar}$, $\dot{V}=6,510\text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$

Zeit / s	Leitfähigkeit / $\mu\text{S/cm}$	Zeit / s	Leitfähigkeit / $\mu\text{S/cm}$	Zeit / s	Leitfähigkeit / $\mu\text{S/cm}$
0	2,81	490	65,5	1740	18,99
10	2,81	500	64,8	1770	18,47
20	2,81	510	64,2	1800	17,9
30	2,88	520	63,8	1830	17,3
40	2,85	530	62,8	1860	16,72
50	7	540	62,2	1890	16,12
60	29,1	550	61,6	1920	15,69
70	49,7	560	61,1	1950	15,18
80	68,7	570	60,3	1980	14,68
90	75,8	580	60,5	2010	14,25
100	80,5	590	59,7	2040	13,78
110	84,3	600	59,2	2070	13,23
120	86,1	630	57,6	2100	12,87
130	87	660	56		
140	87	690	54,4		
150	86,4	720	52,9		
160	86,1	750	51,5		
170	85,5	780	50,1		
180	85,6	810	47,9		
190	84,9	840	47,1		
200	84,1	870	45,7		
210	81,3	900	44,5		
220	83,1	930	43,7		
230	82,2	960	42		
240	81,7	990	40,2		

250	80,9	1020	39,5
260	79,9	1050	38,5
270	79,5	1080	37,2
280	77,8	1110	36,2
290	78,1	1140	35,2
300	77,1	1170	34,2
310	76,4	1200	33,2
320	76,1	1230	32,2
330	75,5	1260	31
340	74,5	1290	30,3
350	74,5	1320	29,4
360	73,1	1350	28,5
370	72,6	1380	27,7
380	72,4	1410	26,6
390	71,2	1440	25,9
400	70,9	1470	24,9
410	70,3	1500	24,4
420	69,3	1530	23,7
430	68,8	1560	23
440	68,2	1590	22,1
450	67,5	1620	21,5
460	66,9	1650	21
470	66,4	1680	20,3
480	65,4	1710	19,62

Leitfähigkeit in Abhängigkeit der Zeit bei $T=350^{\circ}\text{C}$, $p=340\text{bar}$, $\dot{V} = 7,815 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$.

Zeit / s	Leitfähigkeit / $\mu\text{S/cm}$	Zeit / s	Leitfähigkeit / $\mu\text{S/cm}$	Zeit / s	Leitfähigkeit / $\mu\text{S/cm}$
0	3,45	490	79,8	1740	18,52
10	3,49	500	78,9	1770	17,87
20	3,5	510	77,8	1800	16,43
30	3,48	520	77	1830	16
40	3,42	530	76	1860	15,08
50	3,64	540	75,5	1890	14,46
60	10,97	550	74,5	1920	14,05
70	35,2	560	72,7	1950	13,55
80	69,5	570	72,5	1980	13,1
90	85,6	580	71,3	2010	12,5
100	91	590	70,9	2040	12,1
110	99,6	600	70,3	2070	11,75
120	106,6	630	68	2100	11,2
130	107,3	660	65,9		
140	107,3	690	63,6		
150	107,3	720	61,5		
160	107,3	750	59,3		
170	106	780	57,3		
180	105,4	810	55,5		
190	104	840	53,3		
200	103,4	870	51,9		
210	102,8	900	50,1		

220	102,2	930	47,8
230	100,2	960	46,7
240	98,3	990	45,2
250	97,1	1020	43,6
260	97,1	1050	41,7
270	95,6	1080	40,5
280	95,6	1110	39
290	93,9	1140	37,6
300	93,3	1170	36,2
310	92,3	1200	35
320	92	1230	34
330	90,9	1260	32,2
340	89,3	1290	31,5
350	89,3	1320	30,3
360	88,1	1350	29,2
370	87,1	1380	27,8
380	87	1410	26,8
390	85,1	1440	26,2
400	86,5	1470	25,1
410	87	1500	24,2
420	86	1530	23,3
430	85,1	1560	22,6
440	84,1	1590	21,8
450	83,2	1620	21,2
460	82,5	1650	20,9
470	81,5	1680	20,1
480	80,4	1710	19,35

Leitfähigkeit in Abhängigkeit der Zeit bei $T=400^{\circ}\text{C}$, $p=340\text{bar}$, $\dot{V} = 1,130 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$.

Zeit / s	Leitfähigkeit / $\mu\text{S/cm}$	Zeit / s	Leitfähigkeit / $\mu\text{S/cm}$	Zeit / s	Leitfähigkeit / $\mu\text{S/cm}$
0	1,8	490	86,4	1140	84,1
10	1,8	500	87,5	1170	83,4
20	1,8	510	88,1	1200	85
30	1,8	520	88,7	1260	84,1
40	1,76	530	89,5	1320	83,4
50	1,76	540	89,3	1380	82,5
60	1,77	550	90,6	1440	81,7
70	1,76	560	90,5	1500	82,1
80	1,76	570	90,8	1560	80,7
90	1,76	580	91,3	1620	78,9
100	1,76	590	91,6	1680	77,7
110	1,76	600	92	1740	76,7
120	1,81	610	92	1800	75,4
130	1,94	620	92,6	1860	74,5
140	2,15	630	92,1	1920	72,7
150	2,44	640	92,3	1980	72,1
160	2,86	650	92,3	2040	70,7
170	3,35	660	92,3	2100	69,7
180	3,9	670	92,3	2160	68,7

190	4,58	680	92,1	2220	67,8
200	5,29	690	92,5	2280	66,9
210	6,04	700	92,5	2340	65,8
220	7,24	710	92,6	2400	64,5
230	9,01	720	92	2460	63,9
240	11,18	730	92	2520	63,1
250	14	740	92	2580	62,8
260	17,45	750	91,6	2640	62
270	21,5	760	91	2700	60,9
280	26,4	770	91,3	2820	58,6
290	31,3	780	90,8	2940	56,7
300	36,1	790	90,7	3060	56,1
310	40,7	800	90,8	3180	54,6
320	45,8	810	90,8	3300	52,9
330	49,7	820	90,7	3420	51,3
340	54,1	830	90,6	3540	49,6
350	57,8	840	90,7	3660	48
360	61,5	850	90,5	3780	46,5
370	65,1	860	90,5	3900	45,2
380	68,5	870	90,1	4200	42,9
390	71,7	880	89,8	4500	39
400	74,5	890	88,7	4800	36,1
410	77	900	89,3	5100	34
420	79,5	930	88,7		
430	81,9	960	88,1		
440	83,9	990	87,1		
450	86,1	1020	86,3		
460	86,1	1050	86,1		
470	87	1080	85,3		
480	87	1110	85,1		

Leitfähigkeit in Abhängigkeit der Zeit bei $T=400^{\circ}\text{C}$, $p=340\text{bar}$, $\dot{V} = 4,570 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$

Zeit / s	Leitfähigkeit / $\mu\text{S/cm}$	Zeit / s	Leitfähigkeit / $\mu\text{S/cm}$	Zeit / s	Leitfähigkeit / $\mu\text{S/cm}$
0	1,28	490	87,9	2280	15,18
10	1,28	500	87,8	2340	13,91
20	1,28	510	86,9	2400	13,1
30	1,28	520	87	2460	12,5
40	1,28	530	87	2520	12,01
50	1,31	540	86,1		
60	1,31	550	85,1		
70	1,52	560	86,6		
80	5,54	570	85,8		
90	12,72	580	85,1		
100	38,2	590	84,3		
110	54,8	600	83,6		
120	73,3	630	80,3		
130	85,1	660	79,4		
140	89,3	690	77		
150	94,5	720	75		

160	99,1	750	73,1
170	100,8	780	70,9
180	102,3	810	68,9
190	103,3	840	67,5
200	104,2	870	65,6
210	104,9	900	63,1
220	105,2	930	61,5
230	104,7	960	59,4
240	104,4	990	57,7
250	104,7	1020	56,7
260	104,1	1050	54,8
270	102,8	1080	53,4
280	102,8	1110	52
290	102,2	1140	50,3
300	102,1	1170	48,6
310	100,9	1200	47,7
320	99,6	1260	44,8
330	99,6	1320	41,9
340	98,3	1380	39,5
350	97,7	1440	37
360	97,7	1500	34,7
370	96,1	1560	32,5
380	95,3	1620	30,9
390	94,7	1680	29
400	93,6	1740	27,1
410	93,3	1800	25,5
420	92,5	1860	23,7
430	91,8	1920	22,5
440	91	1980	21
450	90,5	2040	19,97
460	90,3	2100	18,26
470	88,7	2160	17,1
480	88	2220	16,17

Leitfähigkeit in Abhängigkeit der Zeit bei $T=400^{\circ}\text{C}$, $p=340\text{bar}$, $\dot{V} = 5,480 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$.

Zeit / s	Leitfähigkeit / $\mu\text{S}/\text{cm}$	Zeit / s	Leitfähigkeit / $\mu\text{S}/\text{cm}$	Zeit / s	Leitfähigkeit / $\mu\text{S}/\text{cm}$
0	1,55	490	73,5	1740	18,25
10	1,54	500	72,6	1770	17,53
20	1,54	510	71,2	1800	16,85
30	1,54	520	70,9	1830	16,4
40	2,94	530	69,8	1860	15,81
50	9,97	540	69,2	1890	15,14
60	16,65	550	68,7	1920	14,49
70	28,7	560	67,8	1950	14
80	4,81	570	67	1980	13,55
90	59,3	580	66,3	2010	12,97
100	72,6	590	65,4	2040	12,61

110	80,3	600	64,9	2070	12,21
120	86,5	630	64,2	2100	11,96
130	87,8	660	62,5		
140	91	690	60		
150	92,6	720	58,6		
160	93,9	750	56,2		
170	94,3	780	54,7		
180	94,6	810	52,9		
190	94,5	840	51,3		
200	93,9	870	49,6		
210	93,5	900	48,1		
220	93,3	930	46,6		
230	92	960	44,7		
240	91,3	990	43,3		
250	90,8	1020	41,9		
260	88,5	1050	40,4		
270	90,7	1080	39,1		
280	90,3	1110	38		
290	88,4	1140	36,9		
300	87,9	1170	35,2		
310	86,9	1200	34,6		
320	87	1230	33,1		
330	86,1	1260	31,9		
340	87	1290	30,8		
350	86,1	1320	29,8		
360	84,8	1350	28,7		
370	83,6	1380	27,7		
380	81,7	1410	26,8		
390	81,7	1440	25,8		
400	81,3	1470	24,9		
410	80,3	1500	24,1		
420	79,1	1530	23,2		
430	78,4	1560	22,5		
440	77,5	1590	21,7		
450	76,8	1620	21,1		
460	75,9	1650	20,3		
470	74,9	1680	19,66		
480	74	1710	18,97		

Leersystem

Leitfähigkeit in Abhängigkeit der Zeit bei $\dot{V} = 1,895 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$

Zeit / s	Leitfähigkeit / $\mu\text{S}/\text{cm}$	Zeit / s	Leitfähigkeit / $\mu\text{S}/\text{cm}$	Zeit / s	Leitfähigkeit / $\mu\text{S}/\text{cm}$	Zeit / s	Leitfähigkeit / $\mu\text{S}/\text{cm}$
0	15,2	240	111,7	480	31,1	720	14,11
5	15,2	245	111,1	485	30,2	725	13,76
10	15,9	250	110,1	490	29,5	730	13,67

15	16,13	255	109,3	495	29	735	13,59
20	15,98	260	107,1	500	28,4	740	13,51
25	15,73	265	107,8	505	27,7	745	13,39
30	15,37	270	105,6	510	27,2	750	13,23
35	15,03	275	103,3	515	26,5	755	12,95
40	14,13	280	101,4	520	26,1	760	12,96
45	14,28	285	99,8	525	25,5	765	12,67
50	13,81	290	97,3	530	25,1	770	12,49
55	13,04	295	95,3	535	24,7	775	12,45
60	13,04	300	90,8	540	24,5	780	12,31
65	12,53	305	88,3	545	23,9	785	12,17
70	12,36	310	87,3	550	23,4	790	12,05
75	11,95	315	86,7	555	23	795	11,99
80	11,52	320	84,2	560	22,6	800	11,91
85	11,16	325	81,8	565	22,2	805	11,72
90	10,81	330	79,2	570	21,9	810	11,66
95	10,54	335	76,7	575	21,4	815	11,57
100	10,31	340	74,4	580	20,9	820	11,49
105	10,14	345	72,5	585	20,5	825	11,38
110	10,02	350	70,8	590	20,2	830	11,29
115	10,17	355	67,3	595	19,9	835	11,24
120	10,99	360	64,5	600	19,56	840	11,22
125	13,04	365	61,3	605	19,19	845	11,16
130	16,76	370	58,8	610	18,97	850	10,95
135	19,43	375	57,8	615	18,62	855	10,95
140	22,6	380	55,9	620	18,38	860	10,95
145	26,9	385	53,6	625	18,02	865	10,85
150	34,4	390	52,5	630	17,89		
155	40,1	395	50,4	635	17,57		
160	48	400	49,1	640	17,29		
165	57,3	405	47,8	645	16,89		
170	67,5	410	47	650	16,83		
175	76,6	415	45,8	655	16,67		
180	83,8	420	44,1	660	16,41		
185	98,5	425	42,4	665	16,3		
190	90,5	430	41	670	16,04		
195	96,5	435	39,5	675	15,94		
200	99,7	440	38,3	680	15,71		
205	103,6	445	37,4	685	15,67		
210	105,9	450	36,2	690	15,44		
215	110,1	455	35,2	695	15,07		
220	111,3	460	33,7	700	14,83		
225	112,7	465	32,9	705	14,67		
230	112,8	470	32	710	14,49		
235	112,9	475	31,5	715	14,31		

Leitfähigkeit in Abhängigkeit der Zeit bei $\dot{V} = 3,025 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$

Zeit / s	Leitfähigkeit / $\mu\text{S}/\text{cm}$	Zeit / s	Leitfähigkeit / $\mu\text{S}/\text{cm}$	Zeit / s	Leitfähigkeit / $\mu\text{S}/\text{cm}$
0	7,29	245	76,8	490	16,76
5	7,21	250	72,2	495	16,49
10	7,15	255	67,8	500	16,13
15	7,08	260	64,5	505	15,8
20	6,98	265	61,9	510	15,54
25	6,88	270	58,8	515	15,04
30	6,88	275	55,5	520	14,58
35	6,74	280	52,9	525	14,67
40	6,7	285	51,1	530	14,4
45	6,61	290	59,1	535	14,12
50	6,57	295	47,3	540	13,95
55	6,49	300	46,3	545	13,95
60	6,4	305	43,7	550	13,31
65	6,4	310	41,9	555	13,26
70	6,4	315	40,3	560	13,17
75	6,43	320	39	565	12,88
80	7,35	325	37,4	570	12,35
85	18,88	330	36,1	575	12,49
90	13,94	335	35,1	580	12,4
95	17,79	340	33,7	585	12,31
100	22,3	345	33,4	590	11,98
105	26,6	350	32,4	595	11,91
110	36,4	355	31,5	600	11,78
115	52	360	31,1	605	11,6
120	76,8	365	30,1	610	11,52
125	87,6	370	29,3	615	11,3
130	70,26	375	28,5	620	11,14
135	116,1	380	27,6	625	10,81
140	123,6	385	26,6	630	10,83
145	129,2	390	25,7	635	10,81
150	134,5	395	24,5	640	10,69
155	136	400	24,5	645	10,65
160	137,1	405	23,8	650	10,54
165	137,1	410	23	655	10,45
170	133,2	415	22,6	660	10,12
175	130,6	420	22,1	665	10,2
180	127,7	425	21,6	670	10,07
185	125,2	430	21		
190	120,3	435	20,8		
195	116,8	440	20,4		
200	112,3	445	19,92		
205	108,8	450	19,43		
210	102,4	455	18,85		
215	96,4	460	18,57		
220	82,7	465	18,3		
225	88,3	470	17,95		

230	86,2	475	17,66
235	83,6	480	17,4
240	80	485	17,13

Leitfähigkeit in Abhängigkeit der Zeit bei $\dot{V} = 7,580 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$.

Zeit / s	Leitfähigkeit / $\mu\text{S}/\text{cm}$	Zeit / s	Leitfähigkeit / $\mu\text{S}/\text{cm}$
0	3,2	245	9,33
5	3,2	250	9,06
10	4,58	255	8,78
15	6,26	260	8,62
20	7,39	265	8,37
25	7,68	270	8,2
30	18,8	275	7,95
35	31,7	280	7,71
40	56	285	7,58
45	94	290	7,52
50	128	295	7,27
55	135,6		
60	134,1		
65	126,7		
70	118		
75	106,1		
80	94		
85	85,2		
90	76,1		
95	67,1		
100	59,9		
105	52,1		
110	47		
115	41,5		
120	37,1		
125	34		
130	30,8		
135	28,8		
140	25,9		
145	23,9		
150	22,1		
155	20,8		
160	19,47		
165	18,29		
170	17,4		
175	16,27		
180	15,56		
185	15,02		
190	14,22		
195	13,31		
200	12,9		
205	11,12		

210	11,51
215	12,27
220	10,88
225	10,48
230	10,2
235	9,88
240	9,52

Leitfähigkeit in Abhängigkeit der Zeit bei $\dot{V} = 9,000 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$

Zeit / s	Leitfähigkeit / $\mu\text{S}/\text{cm}$	Zeit / s	Leitfähigkeit / $\mu\text{S}/\text{cm}$
0	3,51	245	8,85
5	3,51	250	8,55
10	3,49	255	8,35
15	3,4	260	8,2
20	6,58	265	8
25	19,57	270	7,71
30	52,5	275	7,52
35	119,1	280	7,3
40	138,9	285	7,19
45	150	290	6,94
50	145,4	295	6,87
55	135,6		
60	122,6		
65	104,9		
70	91,2		
75	84,3		
80	72,7		
85	64,8		
90	56,3		
95	49,2		
100	43,8		
105	39,3		
110	35,2		
115	31,9		
120	29,3		
125	27		
130	25,5		
135	23,3		
140	21,7		
145	20,3		
150	19,19		
155	18,3		
160	17,52		
165	16,28		
170	15,39		
175	14,67		
180	13,99		

185	13,95
190	12,95
195	12,45
200	11,91
205	11,54
210	11,1
215	10,7
220	10,46
225	9,94
230	9,6
235	9,4
240	9,06

Leitfähigkeit in Abhängigkeit der Zeit bei $\dot{V} = 1,610 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$

Zeit / s	Leitfähigkeit / $\mu\text{S}/\text{cm}$	Zeit / s	Leitfähigkeit / $\mu\text{S}/\text{cm}$	Zeit / s	Leitfähigkeit / $\mu\text{S}/\text{cm}$	Zeit / s	Leitfähigkeit / $\mu\text{S}/\text{cm}$
0	2,81	245	99,7	490	38	735	15,76
5	2,83	250	101,6	495	37,2	740	15,57
10	2,83	255	103,6	500	36,9	745	15,3
15	2,8	260	104,9	505	35,7	750	15,23
20	2,83	265	106,3	510	34,8	755	15,04
25	2,83	270	107,5	515	33,7	760	14,85
30	2,83	275	108,5	520	33,2	765	14,67
35	2,83	280	108,8	525	32,2	770	14,49
40	2,81	285	108,4	530	31,4	775	14,28
45	2,81	290	108,1	535	30,8	780	14,22
50	2,82	295	108,1	540	30	785	13,97
55	2,81	300	108,1	545	29,3	790	13,85
60	2,84	305	106,2	550	28,4	795	13,67
65	2,84	310	106,2	555	27,9	800	13,59
70	2,83	315	104,2	560	27,3	805	13,4
75	2,81	320	103	565	26,7	810	13,31
80	2,83	325	100,8	570	26,2	815	13,14
85	2,85	330	100,4	575	25,7	820	13,04
90	2,84	335	98,5	580	25,2	825	12,94
95	2,84	340	96,5	585	24,8	830	12,81
100	2,84	345	94	590	24,4	835	12,67
105	2,85	350	91,5	595	23,8	840	12,52
110	2,84	355	88,3	600	23,9	845	12,32
115	2,84	360	87,1	605	23	850	12,15
120	2,87	365	86	610	22,5	855	12,12
125	2,88	370	83,4	615	22,1	860	12,05
130	2,84	375	80,8	620	21,9	865	11,9
135	2,88	380	77,8	625	21,6	870	11,8
140	2,94	385	76	630	21,1	875	11,67
145	3,25	390	73,7	635	20,8	880	11,64
150	3,89	395	71,2	640	20,4	885	11,51
155	5,26	400	68,8	645	20,1	890	11,44

160	7,15	405	66	650	19,78	895	11,3
165	8,72	410	64,5	655	19,47	900	11,22
170	11,84	415	62,2	660	19,11	905	11,09
175	15,12	420	60,2	665	18,93	910	10,97
180	18,85	425	58	670	18,74	915	10,85
185	25,7	430	56	675	18,46	920	10,75
190	30,5	435	54	680	18,21	925	10,68
195	37,3	440	52	685	17,92	930	10,56
200	44,7	445	51,1	690	17,75	935	10,48
205	53,4	450	49,9	695	17,49	940	10,35
210	63	455	48,3	700	17,21	945	10,29
215	71,8	460	46,7	705	17,04	950	10,21
220	78,3	465	45,3	710	16,82	955	10,09
225	83,8	470	43,4	715	16,63	960	10,02
230	87	475	42	720	16,44	965	9,98
235	89,8	480	41,1	725	16,21		
240	89	485	40,1	730	16,01		

Leitfähigkeit in Abhängigkeit der Zeit bei $\dot{V} = 1,645 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$

Zeit / s	Leitfähigkeit / $\mu\text{S}/\text{cm}$	Zeit / s	Leitfähigkeit / $\mu\text{S}/\text{cm}$	Zeit / s	Leitfähigkeit / $\mu\text{S}/\text{cm}$	Zeit / s	Leitfähigkeit / $\mu\text{S}/\text{cm}$
0	6,66	245	119,5	490	53	735	21,7
5	6,66	250	123,6	495	51,7	740	21,5
10	6,6	255	126,7	500	50,3	745	21,2
15	6,57	260	129,3	505	48,9	750	21
20	6,49	265	130,9	510	47,8	755	20,9
25	6,48	270	133,2	515	46,3	760	20,6
30	6,47	275	133,4	520	45,2	765	20,4
35	6,47	280	133,8	525	44,9	770	20,1
40	6,47	285	133,4	530	43,8	775	19,92
45	6,47	290	133,7	535	42,8	780	19,47
50	6,32	295	132,6	540	41,9	785	19,11
55	6,32	300	131,8	545	40,7	790	19,01
60	6,32	305	130,5	550	40	795	18,82
65	6,32	310	129,2	555	39,1	800	18,32
70	6,32	315	127,1	560	38,1	805	18,25
75	6,2	320	126,2	565	37,2	810	18,02
80	6,2	325	123,6	570	36,6	815	17,89
85	6,2	330	121,7	575	35,9	820	17,71
90	6,05	335	119,6	580	35,2	825	17,52
95	6,05	340	117,9	585	34,7	830	17,4
100	6,05	345	115,1	590	33,8	835	17,21
105	6	350	113,3	595	33,3	840	17,07
110	6	355	110,7	600	32,5	845	16,85
115	6	360	108,8	605	31,9	850	16,66
120	5,91	365	106	610	31,2	855	16,56
125	5,89	370	103,3	615	30,5	860	16,39
130	5,85	375	100,4	620	30	865	16,21

135	5,85	380	97,4	625	29,7	870	16,14
140	6,07	385	95	630	29,2	875	16,08
145	6,07	390	92,1	635	28,6	880	15,88
150	7,56	395	88,9	640	28,5	885	15,73
155	7	400	87,4	645	28,1	890	15,57
160	11,51	405	86,2	650	27,7	895	15,39
165	13,94	410	83,8	655	27,3	905	15,21
170	17,4	415	82,5	660	26,7	915	14,9
175	21,8	420	80	665	26,4	925	14,67
180	26,8	425	78	670	26	935	14,49
185	32,6	430	76,6	675	25,5	945	14,31
190	38	435	74	680	25,3	955	14,22
195	44,3	440	71,8	685	24,9	965	13,94
200	54,3	445	70	690	24,5	975	13,76
205	69,3	450	67,1	695	24,3	985	13,95
210	76,2	455	65,2	700	23,9	995	13,24
215	89	460	63,6	705	23,5	1005	13,14
220	95,5	465	61,6	710	23,2	1015	12,86
225	102,4	470	60	715	22,9	1025	12,77
230	106,5	475	58,2	720	22,6	1035	12,58
235	111	480	56,4	725	22,3	1045	12,4
240	116,4	485	54,9	730	21,9	1055	12,22

Leitfähigkeit in Abhängigkeit der Zeit bei $\dot{V} = 2,630 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$

Zeit / s	Leitfähigkeit / $\mu\text{S}/\text{cm}$	Zeit / s	Leitfähigkeit / $\mu\text{S}/\text{cm}$	Zeit / s	Leitfähigkeit / $\mu\text{S}/\text{cm}$
0	6,43	245	86,2	490	18,93
5	6,43	250	84,2	495	18,64
10	6,43	255	80,3	500	18,03
15	6,28	260	77,6	505	17,94
20	6,23	265	75,4	510	17,75
25	6,23	270	72,2	515	17,52
30	6,2	275	68	520	17,18
35	6,16	280	65,4	525	16,93
40	6,13	285	63	530	16,76
45	6,1	290	60,7	535	16,56
50	6,09	295	57,2	540	16,35
55	6,07	300	53,8	545	16,13
60	6,07	305	50,7	550	15,76
65	6,06	310	48,9	555	15,76
70	6,02	315	47,2	560	15,39
75	5,89	320	45,8	565	15,04
80	5,92	325	43,8	570	14,85
85	6,05	330	41,8	575	14,53
90	6,45	335	41	580	14,5
95	8,54	340	40	585	14,4
100	13,04	345	38,6	590	14,17
105	16,58	350	37	595	14,03

110	26,3	355	35,8	600	13,76
115	37,9	360	34,7	605	13,59
120	50,1	365	33,5	610	13,23
125	63,7	370	32,2	620	12,86
130	82,8	375	31,3	630	12,67
135	90,3	380	30,2	640	12,45
140	100,4	385	29,9	650	12,2
145	108,8	390	29,2	660	11,89
150	116,2	395	28,6		
155	124	400	27,5		
160	128	405	27		
165	133,8	410	26,5		
170	134,6	415	26		
175	137,2	420	25,4		
180	135,6	425	25		
185	133	430	24,5		
190	131,9	435	23,8		
195	128,4	440	23		
200	122,9	445	22,6		
205	119,6	450	22,1		
210	114,5	455	21,8		
215	108,8	460	21,3		
220	105	465	20,9		
225	100,7	470	20,5		
230	97,3	475	20,1		
235	93,5	480	19,76		
240	88,5	485	19,39		

Leitfähigkeit in Abhängigkeit der Zeit bei $\dot{V} = 6,580 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$.

Zeit / s	Leitfähigkeit / $\mu\text{S}/\text{cm}$	Zeit / s	Leitfähigkeit / $\mu\text{S}/\text{cm}$
0	4,12	245	12,45
5	4,12	250	11,95
10	4,12	255	11,51
15	4,12	260	11,27
20	5,02	265	10,94
25	8,92	270	10,66
30	20,5	275	10,42
35	40,7	280	10,16
40	82,5	285	9,84
45	111,63	290	9,62
50	135,6	295	9,4
55	139,8	300	9,2
60	138,1	305	9,06
65	131,5	310	8,85
70	121,6	315	8,7
75	108,3	320	8,64
80	98,5	325	8,44

85	89,3	330	8,27
90	83,4	335	8,2
95	75,4	340	8,07
100	68	345	7,84
105	61	350	7,76
110	55,3	355	7,59
115	49,5	360	7,49
120	44,3	365	7,52
125	41,1		
130	37,5		
135	34,1		
140	32,3		
145	29,9		
150	27,8		
155	26,4		
160	24,9		
165	23,4		
170	22,2		
175	21,8		
180	20,1		
185	19,19		
190	18,47		
195	17,89		
200	17,18		
205	16,39		
210	15,57		
215	15,21		
220	14,53		
225	13,98		
230	13,66		
235	13,31		
240	12,79		

Leitfähigkeit in Abhängigkeit der Zeit bei $\dot{V} = 6,510 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$.

Zeit / s	Leitfähigkeit / $\mu\text{S}/\text{cm}$	Zeit / s	Leitfähigkeit / $\mu\text{S}/\text{cm}$
0	5,08	245	9,37
5	5,08	250	9,12
10	4,98	255	8,78
15	4,9	260	8,52
20	4,83	265	8,27
25	4,77	270	8,1
30	5,67	275	7,96
35	13,91	280	7,73
40	28,3	285	7,55
45	44,5	290	7,44
50	68,3	295	7,32
55	93,1	300	7,14

60	105,9
65	108,8
70	106,2
75	99,9
80	91,5
85	83,3
90	77,1
95	68,1
100	58,8
105	53,3
110	48,3
115	42,9
120	38,8
125	34,8
130	31,9
135	28,7
140	26,5
145	24
150	22,5
155	20,5
160	19,39
165	18,22
170	17,21
175	16,31
180	15,39
185	14,53
190	13,79
195	13,23
200	12,53
205	11,99
210	11,59
215	10,97
220	10,63
225	10,37
230	10,14
235	9,83
240	9,6

Leitfähigkeit in Abhängigkeit der Zeit bei $\dot{V} = 7,815 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$

Zeit / s	Leitfähigkeit / $\mu\text{S}/\text{cm}$	Zeit / s	Leitfähigkeit / $\mu\text{S}/\text{cm}$
0	4,38	245	8,52
5	4,35	250	8,27
10	4,42	255	8,03
15	4,24	260	7,89
20	4,8	265	7,66
25	4,83	270	7,52
30	20,8	275	7,29

35	46,6	280	7,21
40	87	285	7,08
45	114,1	290	7,86
50	125,4	295	6,73
55	122,9	300	6,6
60	116,6		
65	108,9		
70	100,4		
75	89,3		
80	80,8		
85	75,5		
90	66		
95	59,8		
100	52,3		
105	46,2		
110	40,9		
115	36,4		
120	32,8		
125	28,4		
130	25,3		
135	23		
140	21,9		
145	20,5		
150	18,98		
155	17,7		
160	16,39		
165	15,37		
170	14,67		
175	13,85		
180	13,29		
185	12,84		
190	12,27		
195	11,79		
200	11,3		
205	10,89		
210	10,54		
215	10,2		
220	9,86		
225	9,5		
230	9,27		
235	9		
240	8,79		

Leitfähigkeit in Abhängigkeit der Zeit bei $\dot{V} = 1,130 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$.

Zeit / s	Leitfähigkeit / $\mu\text{S}/\text{cm}$	Zeit / s	Leitfähigkeit / $\mu\text{S}/\text{cm}$	Zeit / s	Leitfähigkeit / $\mu\text{S}/\text{cm}$	Zeit / s	Leitfähigkeit / $\mu\text{S}/\text{cm}$
0	2,27	245	19,7	490	76,4	930	17,36
5	2,27	250	22,9	495	75,3	940	16,98

10	2,27	255	26,2	500	74	950	16,72
15	2,27	260	30,2	505	72,4	960	16,48
20	2,27	265	34,7	510	70,7	970	16,25
25	2,27	270	39,5	515	69,2	980	16
30	2,27	275	45,6	520	67,5	990	15,7
35	2,27	280	52,2	525	66	1000	15,44
40	2,27	285	57,7	530	64,4		
45	2,27	290	61,8	535	62,8		
50	2,27	295	66,2	540	61,2		
55	2,27	300	70,4	550	58,6		
60	2,27	305	75	560	55,9		
65	2,27	310	77,2	570	53,4		
70	2,27	315	80,7	580	50,8		
75	2,25	320	83,9	590	48,5		
80	2,27	325	85,1	600	46,6		
85	2,27	330	86,3	610	44,4		
90	2,27	335	87,6	620	42,4		
95	2,27	340	87,9	630	40,5		
100	2,27	345	89,3	640	38,9		
105	2,27	350	90,3	650	37,3		
110	2,27	355	91,3	660	35,7		
115	2,27	360	92,6	670	34,5		
120	2,27	365	92,6	680	33,2		
125	2,27	370	93,2	690	32		
130	2,27	375	93,5	700	31		
135	2,27	380	93,5	710	29,9		
140	2,27	385	93,3	720	29		
145	2,27	390	93,5	730	28		
150	2,27	395	92,5	740	27,3		
155	2,27	400	92,9	750	26,6		
160	2,27	405	92,1	760	25,8		
165	2,27	410	91,3	770	25		
170	2,27	415	90,7	780	24,4		
175	2,27	420	90,5	790	23,7		
180	2,27	425	89,7	800	23,3		
185	2,27	430	88,1	810	22,3		
190	2,27	435	87,9	820	21,9		
195	2,43	440	86,9	830	21,4		
200	2,76	445	89,3	840	21		
205	3,39	450	86,5	850	20,5		
210	4,4	455	87	860	20		
215	5,48	460	86	870	19,66		
220	7,13	465	84,5	880	19,14		
225	8,87	470	82,7	890	18,8		
230	10,31	475	81,3	900	18,47		
235	12,83	480	79,9	910	18,1		
240	15,81	485	78,6	920	17,75		

Leitfähigkeit in Abhängigkeit der Zeit bei $\dot{V} = 1,580 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$

Zeit / s	Leitfähigkeit / $\mu\text{S}/\text{cm}$	Zeit / s	Leitfähigkeit / $\mu\text{S}/\text{cm}$	Zeit / s	Leitfähigkeit / $\mu\text{S}/\text{cm}$
0	4,06	245	102,2	490	34
5	4,06	250	102,8	495	33,1
10	4,06	255	103,4	500	32,5
15	4,06	260	104,7	505	31,7
20	4,09	265	104,7	510	31
25	4,06	270	104,7	515	30,4
30	4,06	275	104,1	520	29,5
35	4,09	280	103,4	530	28,5
40	4,09	285	102,8	540	27,4
45	4,09	290	102,2	550	26,4
50	4,05	295	100,8	560	25,5
55	4,06	300	99,8	570	24,5
60	4,04	305	97,1	580	23,6
65	4,03	310	93,1	590	23
70	4,04	315	90,8	600	22,2
75	4,03	320	88,7	610	21,7
80	4,06	325	86,7	620	20,6
85	4,01	330	86	630	20
90	4,06	335	83,6	640	19,36
95	4,01	340	81,1	650	18,93
100	4,01	345	78,8	660	18,34
105	4,01	350	75,6	670	17,98
110	4,01	355	74	680	17,53
115	4,01	360	72,4	690	17,08
120	4,09	365	70,2	700	16,72
125	4,06	370	67,8	710	16,36
130	4,31	375	65,6	720	16
135	4,83	380	63,6	730	15,68
140	5,62	385	61,5	740	15,08
145	6,98	390	59,9	750	14,91
150	8,9	395	57,8	760	14,49
155	11,04	400	56	770	14,31
160	14,28	405	54,4	780	14
165	18,1	410	52,6	790	13,74
170	20,6	415	51	800	13,46
175	24,6	420	49,3	810	13,34
180	31,8	425	48	820	13,19
185	38,6	430	46,6	830	12,92
190	46,7	435	45,5	840	12,84
195	57	440	44,2	850	12,5
200	62,5	445	42,8	860	12,28
205	71,7	450	41,8	870	12,09
210	77,9	455	40,9		
215	84,6	460	39,2		
220	87	465	38,5		
225	88,1	470	37,4		

230	92,6	475	36,5
235	97,7	480	35,6
240	100,7	485	34,7

Leitfähigkeit in Abhängigkeit der Zeit bei $\dot{V} = 1,860 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$.

Zeit / s	Leitfähigkeit / $\mu\text{S}/\text{cm}$	Zeit / s	Leitfähigkeit / $\mu\text{S}/\text{cm}$	Zeit / s	Leitfähigkeit / $\mu\text{S}/\text{cm}$
0	2,6	245	131	490	36,1
5	2,6	250	130,2	495	35,1
10	2,6	255	128,7	500	34,1
15	2,6	260	126,7	510	33,1
20	2,6	265	125,5	520	31,8
25	2,58	270	123,9	530	30,6
30	2,62	275	121,3	540	29,4
35	2,6	280	118,7	550	28,4
40	2,62	285	115,7	560	27,3
45	2,62	290	112,5	570	26,5
50	2,6	295	110,5	580	25,8
55	2,61	300	108,3	590	24,8
60	2,6	305	105,8	600	23,8
65	2,63	310	102,1	610	23,1
70	2,63	315	98,9	620	22,6
75	2,65	320	94,5	630	22
80	2,67	325	93,3	640	21,3
85	2,63	330	90,6	650	20,7
90	2,67	335	88,3	660	20,2
95	2,65	340	86,1	670	19,65
100	2,67	345	85,7	680	19,05
105	2,67	350	83,2	690	18,61
110	2,68	355	80,3	700	18,33
115	2,78	360	77,4	710	17,9
120	3,32	365	74,5	720	17,5
125	4,63	370	71,4	730	17,08
130	6,98	375	69,7	740	16,62
135	8,36	380	67,3	750	16,24
140	11,88	385	65,4	760	15,81
145	17,52	390	63,2	770	15,53
150	21	395	61	780	15,16
155	25,5	400	59,2	790	14,8
160	33,9	405	57,4	800	14,49
165	41,3	410	56,4		
170	53,4	415	55		
175	66,9	420	53,4		
180	80,4	425	51,2		
185	91,3	430	49,8		
190	103,1	435	48,3		
195	108,9	440	46,6		
200	115	445	45,1		

205	120	450	43,8
210	123,9	455	42,4
215	127,1	460	41,6
220	129	465	40,4
225	130,3	470	39,4
230	131,5	475	38,9
235	131,5	480	37,8
240	131,2	485	37

Leitfähigkeit in Abhängigkeit der Zeit bei $\dot{V} = 4,570 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$

Zeit / s	Leitfähigkeit / $\mu\text{S}/\text{cm}$	Zeit / s	Leitfähigkeit / $\mu\text{S}/\text{cm}$
0	7,9	245	23,9
5	7,8	250	22,8
10	7,71	255	21,8
15	7,71	260	21
20	7,63	265	20,5
25	7,49	270	19,78
30	7,43	275	19,19
35	7,38	280	18,28
40	7,29	285	17,75
45	8,73	290	17,24
50	14,4	295	16,76
55	27,2	300	16,21
60	45,6	305	15,76
65	65	310	15,3
70	89,5	315	14,87
75	109,5	320	14,48
80	120,2	325	14,12
85	125,5	330	13,77
90	126,2	335	13,42
95	123,6	340	13,23
100	119,1	345	12,95
105	113,2	350	12,67
110	106,8	355	12,45
115	101	360	12,22
120	94,4	365	12,05
125	88	370	11,8
130	85,2	375	11,57
135	79	380	11,37
140	73,2		
145	67,8		
150	63,9		
155	59,7		
160	56,1		
165	52,5		
170	50,1		
175	47		

180	44,1
185	41,4
190	39,1
195	37,1
200	35,3
205	33,4
210	32,2
215	30,3
220	29,1
225	27,4
230	26,6
235	25,9
240	24,7

Leitfähigkeit in Abhängigkeit der Zeit bei $\dot{V} = 4,615 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$

Zeit / s	Leitfähigkeit / $\mu\text{S}/\text{cm}$	Zeit / s	Leitfähigkeit / $\mu\text{S}/\text{cm}$
0	4,68	245	27,5
5	4,65	250	26,4
10	4,66	255	25,5
15	4,59	260	24,6
20	4,6	265	23,8
25	4,61	270	22,9
30	4,56	275	22,1
35	4,53	280	21,2
40	4,49	285	20,4
45	4,48	290	19,83
50	5,99	295	19,19
55	13,02	300	18,66
60	23,7	305	18,1
65	42,9	310	17,52
70	72,8	315	17,01
75	96,6	320	16,52
80	120,3	325	16,12
85	133,8	330	15,77
90	139,7	335	15,35
95	140,8	340	15,07
100	138,8	345	14,67
105	133,8	350	14,47
110	127,1	355	14,12
115	119,4	360	13,85
120	112,7	365	13,95
125	106,9	370	13,17
130	97,9	375	12,95
135	92,3	380	12,77
140	87,5	385	12,53
145	83	390	12,45
150	77	395	12,22

155	72,6	400	12,08
160	67,9		
165	62,3		
170	59,5		
175	56		
180	53,3		
185	50		
190	47		
195	44,4		
200	41,7		
205	39,5		
210	37,6		
215	35,7		
220	33,7		
225	32,5		
230	31,8		
235	29,7		
240	28,6		

Leitfähigkeit in Abhängigkeit der Zeit bei $\dot{V} = 5,480 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$

Zeit / s	Leitfähigkeit / $\mu\text{S}/\text{cm}$	Zeit / s	Leitfähigkeit / $\mu\text{S}/\text{cm}$
0	3,66	245	22,3
5	3,66	250	21,3
10	3,72	255	20,3
15	3,72	260	19,36
20	3,97	265	18,47
25	4,57	270	17,79
30	5,85	275	17,07
35	7,47	280	16,47
40	7,76	285	15,8
45	7,68	290	15,47
50	8,13	295	14,95
55	10,14	300	14,66
60	24,5	305	14,09
65	36,2	310	13,72
70	52,1	315	13,31
75	83,3	320	12,95
80	97,8	325	12,58
85	110	330	12,33
90	118,7	335	12,02
95	119,1	340	11,65
100	118,7	345	11,34
105	114,5	350	11,16
110	110,1	355	10,99
115	104,8	360	10,75
120	99,9	365	10,54
125	92,8	370	10,38
130	86,7	375	10,17

135	84,1	380	10,11
140	79,4	385	10
145	73,3	390	9,87
150	67,8	395	9,66
155	62,6	400	9,5
160	58,8	405	9,31
165	54,8	410	9,13
170	51,1	415	9
175	47,8	420	8,85
180	44,8	425	8,71
185	42,1	430	8,57
190	40	435	8,44
195	38,1	440	8,34
200	37,5	445	8,22
205	33,5	450	8,1
210	32,8	455	8
215	31	460	7,9
220	29,5	465	7,77
225	28	470	7,69
230	27	475	7,59
235	25,2	480	7,51
240	23,7		

ICP-Ergebnisse: Perkin Elmer OPTIMA 3000

Probenbezeichnung	Eisen / mg L ⁻¹	Nickel / mg L ⁻¹	Chrom / mg L ⁻¹
2,3-BD in H ₂ O	< 1	< 1	< 0,4
2,3-BD in 800 ppm (g g ⁻¹) ZnSO ₄	< 1	< 1	< 0,4
2,3-BD in 10 mmol L ⁻¹ H ₃ PO ₄	2,9	0,3	< 0,4
2,3-BD in 10 mmol L ⁻¹ CH ₃ SO ₃ H	14,4	4,7	< 0,4
2,3-BD in 800 ppm (g g ⁻¹) Cr(NO ₃) ₃	< 0,3	< 2,4	0
2,3-BD in 5 mmol L ⁻¹ Ni(NO ₃) ₂	< 0,3	0	< 0,2
2,3-BD in 800 ppm (g g ⁻¹) Mn(NO ₃) ₂	1	3,8	< 0,2
2,3-BD in 5 mmol L ⁻¹ Cu(NO ₃) ₂	< 0,3	< 0,1	< 0,2
2,3-BD in 800 ppm (g g ⁻¹) Ce(NO ₃) ₂	< 0,3	< 0,1	< 0,2
MPD in 5 mmol L ⁻¹ CuSO ₄	1,8	31	< 0,2
MPD in 800 ppm (g g ⁻¹) FeSO ₄	0	20	< 0,2
1,2,4-BT 800 ppm (g g ⁻¹) Ce(SO ₄) ₂	0,6	2,8	< 0,2
2,3-BD in 800 ppm (g g ⁻¹) Fe ₂ (SO ₄) ₃ in 5 g g ⁻¹ AcOH	0	23	0,4
1,2,4-BT in 800 ppm (g g ⁻¹) NiSO ₄	0,6	0	< 0,2
1,2,4-BT in 800 ppm (g g ⁻¹) MnSO ₄	2,7	3	< 0,2

2,3-BD in 5 mmol L ⁻¹ Zn(CH ₃ COO) ₂	<0,3	<0,1	<0,2
2,3-BD in 5 mmol L ⁻¹ Zn(NO ₃) ₂	<0,3	<0,1	<0,2

Ergebnisse der Simulation

300 °C, 34 MPa, ohne Zusatz.

VWZ / s	<i>c</i> (BD) / mol L ⁻¹	<i>c</i> (IB) / mol L ⁻¹	<i>c</i> (BN) / mol L ⁻¹
0	0,039	0	0
15	0,039	8,12·10 ⁻⁵	1,22·10 ⁻⁴
30	0,039	1,62·10 ⁻⁴	2,42·10 ⁻⁴
50	0,038	2,67·10 ⁻⁴	4,00·10 ⁻⁴
70	0,038	3,72·10 ⁻⁴	5,57·10 ⁻⁴
90	0,038	4,75·10 ⁻⁴	7,11·10 ⁻⁴
120	0,038	6,27·10 ⁻⁴	9,38·10 ⁻⁴
150	0,037	7,76·10 ⁻⁴	1,16·10 ⁻³
180	0,037	9,22·10 ⁻⁴	1,38·10 ⁻³
980	0,016	1,01·10 ⁻²	1,99·10 ⁻²

320 °C, 34 MPa, ohne Zusatz.

VWZ / s	<i>c</i> (BD) / mol L ⁻¹	<i>c</i> (IB) / mol L ⁻¹	<i>c</i> (BN) / mol L ⁻¹
0	0,039	0	0
15	0,039	3,63·10 ⁻⁴	7,15·10 ⁻⁴
30	0,038	7,19·10 ⁻⁴	1,41·10 ⁻³
50	0,038	1,18·10 ⁻³	2,32·10 ⁻³
70	0,037	1,63·10 ⁻³	3,20·10 ⁻³
90	0,037	2,06·10 ⁻³	4,06·10 ⁻³
120	0,036	2,69·10 ⁻³	5,30·10 ⁻³
150	0,035	3,29·10 ⁻³	6,48·10 ⁻³
180	0,034	3,87·10 ⁻³	7,62·10 ⁻³

340 °C, 34 MPa, ohne Zusatz.

VWZ / s	c (BD) / mol L ⁻¹	c (IB) / mol L ⁻¹	c (BN) / mol L ⁻¹
0	0,035	0	0
15	0,034	$2,60 \cdot 10^{-4}$	$5,11 \cdot 10^{-4}$
30	0,034	$5,08 \cdot 10^{-4}$	$1,00 \cdot 10^{-3}$
50	0,033	$8,23 \cdot 10^{-4}$	$1,62 \cdot 10^{-3}$
70	0,032	$1,12 \cdot 10^{-3}$	$2,21 \cdot 10^{-3}$
90	0,031	$1,40 \cdot 10^{-3}$	$2,76 \cdot 10^{-3}$
120	0,030	$1,80 \cdot 10^{-3}$	$3,54 \cdot 10^{-3}$
150	0,029	$2,17 \cdot 10^{-3}$	$4,27 \cdot 10^{-3}$

360 °C, 34 MPa, ohne Zusatz.

VWZ / s	c (BD) / mol L ⁻¹	c (IB) / mol L ⁻¹	c (BN) / mol L ⁻¹
0	0,033	0	0
15	0,031	$3,49 \cdot 10^{-4}$	$7,78 \cdot 10^{-4}$
30	0,030	$6,75 \cdot 10^{-4}$	$1,50 \cdot 10^{-3}$
50	0,029	$1,08 \cdot 10^{-3}$	$2,40 \cdot 10^{-3}$
70	0,028	$1,45 \cdot 10^{-3}$	$3,22 \cdot 10^{-3}$

300 °C, 34 MPa, 800ppm (g g⁻¹) ZnSO₄.

VWZ / s	c (BD) / mol L ⁻¹	c (IB) / mol L ⁻¹	c (BN) / mol L ⁻¹
0	0,046	0,000	0,000
15	0,043	0,001	0,002
30	0,041	0,002	0,003
50	0,038	0,003	0,005
70	0,036	0,004	0,006
90	0,034	0,005	0,008
120	0,031	0,006	0,009

320 °C, 34 MPa, 800 ppm (g g⁻¹) ZnSO₄.

VWZ / s	<i>c</i> (BD) / mol L ⁻¹	<i>c</i> (IB) / mol L ⁻¹	<i>c</i> (BN) / mol L ⁻¹
0	0,038	0,000	0,000
15	0,030	0,003	0,005
50	0,020	0,006	0,012
70	0,017	0,007	0,014
120	0,012	0,009	0,017

340 °C, 34 MPa, 800 ppm (g g⁻¹) ZnSO₄.

VWZ / s	<i>c</i> (BD) / mol L ⁻¹	<i>c</i> (IB) / mol L ⁻¹	<i>c</i> (BN) / mol L ⁻¹
0	0,036	0,000	0,000
15	0,019	0,005	0,012
50	0,009	0,008	0,018
70	0,007	0,009	0,020
90	0,005	0,010	0,021
120	0,004	0,010	0,021

360 °C, 34 MPa, 1600 ppm (g g⁻¹) ZnSO₄.

VWZ / s	<i>c</i> (BD) / mol L ⁻¹	<i>c</i> (IB) / mol L ⁻¹	<i>c</i> (BN) / mol L ⁻¹
0	0,038	0,000	0,000
15	0,005	0,010	0,023
30	0,003	0,010	0,025
50	0,002	0,011	0,026
70	0,001	0,011	0,026
90	0,001	0,011	0,026
120	0,001	0,011	0,027

320 °C, 34 MPa, 200 ppm (g g⁻¹) ZnSO₄.

VWZ / s	<i>c</i> (BD) / mol L ⁻¹	<i>c</i> (IB) / mol L ⁻¹	<i>c</i> (BN) / mol L ⁻¹
0	0,037	0,000	0,000
15	0,033	0,001	0,003
30	0,030	0,003	0,005
50	0,026	0,004	0,007

70	0,023	0,005	0,009
90	0,021	0,006	0,011
120	0,019	0,007	0,013

320 °C, 34 MPa, 400 ppm (g g⁻¹) ZnSO₄.

VWZ / s	<i>c</i> (BD) / mol L ⁻¹	<i>c</i> (IB) / mol L ⁻¹	<i>c</i> (BN) / mol L ⁻¹
0	0,037	0,000	0,000
15	0,031	0,002	0,004
50	0,024	0,005	0,010
70	0,020	0,006	0,012
90	0,018	0,007	0,014

320 °C, 34 MPa, 800 ppm (g g⁻¹) ZnSO₄.

VWZ / s	<i>c</i> (BD) / mol L ⁻¹	<i>c</i> (IB) / mol L ⁻¹	<i>c</i> (BN) / mol L ⁻¹
0	0,038	0,000	0,000
15	0,029	0,003	0,006
50	0,018	0,007	0,013
70	0,015	0,008	0,015
120	0,011	0,009	0,018

320 °C, 34 MPa, 1600 ppm (g g⁻¹) ZnSO₄.

VWZ / s	<i>c</i> (BD) / mol L ⁻¹	<i>c</i> (IB) / mol L ⁻¹	<i>c</i> (BN) / mol L ⁻¹
0	0,037	0,000	0,000
15	0,028	0,003	0,006
30	0,022	0,005	0,010
50	0,017	0,007	0,013
70	0,014	0,008	0,015
90	0,012	0,009	0,016
120	0,010	0,009	0,018

Eidesstaatliche Erklärung

Ich erkläre hiermit an Eides Statt, dass ich meine Dissertation selbständig und nur mit den angegebenen Hilfsmitteln angefertigt habe.

Darmstadt, den 05. Dezember 2011



Dipl.-Ing. Andrea Soler

Erklärung

Ich erkläre hiermit, noch keinen Promotionsversuch unternommen zu haben.

Darmstadt, den 05. Dezember 2011



Dipl.-Ing. Andrea Soler

Curriculum Vitae

Andrea Soler, geb. Baumgartl

Diplom-Ingenieurin

*04.05.1983 in Erlenbach am Main

Familienstand

verheiratet, keine Kinder

Staatsangehörigkeit

Deutsch

Berufserfahrung

5/2011-dato

Freudenberg Forschungsdienste KG, Weinheim

Angestellte in der Patentabteilung mit dem Ziel der Ausbildung zum Patentanwalt

Promotion und Studium

9/2009-9/2010

FernUniversität Hagen

Studiengang: Gewerblicher Rechtsschutz

Abschluss zum Patentingenieur: 9/2010,

4/2008-3/2011

Ernst-Berl-Institut für Technische und Makromolekulare Chemie, TU Darmstadt

Wissenschaftliche Mitarbeiterin am Fachgebiet Technische Chemie bei Herrn Prof. Dr.-Ing. Herbert Vogel

	<p>Bearbeitung des Forschungsvorhabens „Dehydratisierung von Polyolen basierend auf nachwachsenden Rohstoffen in nah- und überkritischem Wasser“ in Zusammenarbeit mit Wacker Chemie AG, München (Drittmittelprojekt)</p> <p>Voraussichtlicher Abschluss der Promotion: 2012</p>
2002-2007	<p>Technische Universität Darmstadt</p> <p>Chemiestudium mit Vertiefungsrichtung Technische Chemie</p>
6/2007-12/2007	<p>Institut für Technische Chemie, TU Darmstadt</p> <p>Diplomarbeit: <i>Hydrolyse von Malonsäuredinitril in nahkritischem Wasser</i></p>
3/2006-6/2006	<p>Institut für Technische Chemie, TU Darmstadt</p> <p>Hauptvertiefung: <i>Dehydratisierung von Glycerin in heißen Essigsäure/Wassermischungen</i></p>
8/2005 - 9/2005	<p>Fachgebiet Chemie der Polymere, TU Darmstadt</p> <p>Nebenvertiefung: <i>Synthese von Polymeren (Kettenwachstums- und Stufenreaktionen), Synthese eines Flüssigkristalls, Analytik (DSC-Messung, GPC, Viskosimetrie)</i></p>
	<p>Schul Ausbildung</p>
1999-2002	<p>Lindenau Gesamtschule, Großauheim</p> <p>Abitur</p>

1989-1999

Grundschule und Realschule, Aschaffenburg

Veröffentlichungen, Vorträge und Poster

A. Soler, K. Krantchev, H. Vogel, „Dehydration of 2-methyl-1,3-propanediol to isobutyraldehyde in sub- and supercritical water“, *Green Solvents Conference*, 10 - 13 Oktober 2010, Berchtesgaden.

A. Soler, H. Vogel, „Dehydratisierung von 1,2,4-Butantriol zu 3-Hydroxytetrahydrofuran bzw. 2-Hydroxytetrahydrofuran in nah- und überkritischem Wasser“, *Chemie Ingenieur Technik*, 2010, 9, 1563.

A. Soler, H. Vogel, „Dehydratisierung von 1,2,4-Butantriol zu 3-Hydroxytetrahydrofuran bzw. 2-Hydroxytetrahydrofuran in nah- und überkritischem Wasser“, *28. DECHEMA-Jahrestagung der Biotechnologen und ProcessNet-Jahrestagung*, 21. - 23. September 2010, Aachen.

A. Soler, H. Vogel, „Dehydration of 2,3-butanediol to methyl ethyl ketone in sub- and supercritical water“, *12th European Meeting on Supercritical Fluids*, 9. -12. Mai 2010, Graz.

A. Soler, H. Vogel, „Hydrothermale Konversion am Beispiel der Zuckerchemie“, *Fachgespräch zum Thema „Hydrothermale Verfahren zur Nutzung von nachwachsenden Rohstoffen“*, 2. -3. September 2009, Karlsruhe.

Darmstadt, den 18.03.2012

